

18
Lane Medical Library

Ueber den Einfluss des
kohlensauren und citronensauren Natron
auf die
Ausscheidung der Säuren im Harne.

Von
Robert Hagentorn.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1890.

Ueber den Einfluss des

kohlensauren und citronensauren Natron

auf die

Ausscheidung der Säuren im Harne.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Robert Hagentorn.

Ordentliche Opponenten:

Priv.-Doc. Dr. F. Krüger. — Doc. Dr. E. Stadelmann. — Prof. Dr. R. Kobert.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1890.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Referent: Prof. Dr. A. Schmidt.

Dorpat, den 19. Januar 1890.

Nr. 29.

Decan: Dragendorff.

Herrn Doc. Dr. E. Stadelmann, dem ich das Thema zu vorliegender Arbeit verdanke und unter dessen Leitung dieselbe entstanden ist, bitte ich meinen wärmsten Dank entgegennehmen zu wollen für die lebenswürdige Unterstützung mit Rath und That bei der Ausführung meiner Untersuchungen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die von Stadelmann¹⁻³⁾ in einer Reihe von Arbeiten begründete Auffassung des Coma diabeticum als Säureintoxication und seine auf dieser Ansicht basirende Empfehlung das Coma diabeticum mit grossen Gaben kohlen-saurer Alkalien, speciell mit kohlsaurem und citronensaurem Natron zu behandeln, liess eine eingehende Untersuchung des Einflusses dieser Salze auf den Stoffwechsel wünschenswerth erscheinen. In einer derartigen Untersuchung hat Burchard⁴⁾ die ältern Arbeiten über diesen Gegenstand einer Prüfung unterworfen, doch bezieht sich dieselbe wie auch die früheren Arbeiten im Wesentlichen nur auf die stickstoffhaltigen Endproducte des Stoffwechsels. Bei der grossen Bedeutung der anorganischen Körper, der Salze für den Organismus, war

1) E. Stadelmann: Ueber die Ursache der pathol. Ammoniak-ausscheidung beim Diabetes mellitus und des Coma diabeticum. Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmacologie. Bd. XVI.

2) E. Stadelmann: „Ueber die Behandlung gewisser Formen von Diabetes mit Alkalien“ und „Weitere Beiträge zur Behandlung der Diabet. mellit. und des Coma diabeticum“. Deutsch. Arch. f. Klin. Med. Bd. XXXVII u. XXXVIII.

3) E. Stadelmann: Ueber Ursache und Behandlung des Coma diabeticum. Therapeutische Monatshefte, 1887.

4) O. Burchard: Ueber den Einfluss des kohlen-sauren resp. citronensauren Natrons auf den Stoffwechsel, speciell auf die Stickstoff-ausscheidung. Inaug.-Dissert. Dorpat, 1889.

es erwünscht, die Untersuchung auch auf diese auszu-
dehnen und den Einfluss des kohlensauren und citronen-
sauren Natrons auf den Haushalt des Körpers mit seinen
Salzen zu studiren. Schon vom allgemeinen Gesichtspuncte,
dass eine Untersuchung des Stoffwechsels, resp. das Studium
des Einflusses eines Medicaments auf denselben umsomehr auf
Erfolg rechnen lässt, je eingehender die Stoffwechselend-
producte berücksichtigt werden, erscheint eine derartige Unter-
suchung berechtigt; zudem durfte man annehmen, dass dieselbe
über einige an die gedachte Therapie des Coma diabeticum und
des Diabetes mellitus sich knüpfende Fragen Aufschluss bringen
würde.

Um diese Aufgabe zu lösen, war eine quantitative Bestimmung
sämmtlicher unter normalen Verhältnissen im Harn zur Ausscheidung
gelangender Basen und Säuren nöthig. Da dieselbe für einen Unter-
sucher bei so langer Dauer der Versuche, wie in diesem Fall, schwer
ausführbar ist, wurden die Untersuchungen getheilt. Während der
College Beckmann die Untersuchung der Basen übernahm, betraute
Herr Dr. Stadelmann mich mit der Untersuchung der Säuren.
Gleichzeitig untersuchte der College Klempner die Harnstoff- und
Harnsäure-Ausscheidung. Beckmanns¹⁾ und Klempners²⁾ Arbeiten
sind bereits als Inaugural-Dissertationen veröffentlicht worden.

Mein Antheil an der Untersuchung bestand dem-

1) W. Beckmann, Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss
des kohlensauren und citronensauren Natron auf die Ausscheidung der
Alkalien. Inaug.-Dissert. Dorpat, 1889.

2) L. Klempner, Ueber die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung
bei Zufuhr von kohlensaurem und citronens. Natron. Inaug.-Dissert.
Dorpat, 1889.

nach in der quantitativen Bestimmung der Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure; ausserdem bestimmte ich auch noch die gepaarten Schwefelsäuren. Die Zahlen für die Harnsäure, die von Klemptner nach der Methode von Heintz und Schwanert bestimmt wurde, entnehme ich seiner Arbeit.

Bevor ich an die Besprechung meiner Untersuchungen gehe, gebe ich kurz die wenigen in der Literatur vorhandenen Angaben über diesen Gegenstand wieder. So zahlreich die Untersuchungen über den Einfluss der kohlen sauren Alkalien auf den Stoffwechsel auch sind, beziehen sie sich doch fast ausschliesslich auf das Verhalten der Stickstoffausscheidung. Die diesbezügliche Literatur haben Burchard und Klemptner bereits erörtert und beschränke ich mich daher auf die Besprechung der Arbeiten, in denen neben der Stickstoffausscheidung, auch die Ausscheidung der normaliter im Harn enthaltenen Säuren einer Controle unterlag. — Derartige Arbeiten sind sehr wenig in der Literatur zu finden, unter denen wiederum wenige einwurfsfrei sind. Nur die Harnsäure ist stets bestimmt worden, weil sie zur Berechnung des Gesamtstickstoffes nöthig ist, und weil man aus ihrer verminderten oder vermehrten Ausscheidungsmenge in Relation zum Harnstoff, eine gesteigerte resp. verminderte Oxydation im Körper erschliessen wollte. Aus diesem Grunde ist die Harnsäure und die Literaturangaben bezüglich ihres Verhaltens unter dem Einfluss der Alkalizufuhr bereits von Burchard genauer berücksichtigt worden. Ich werde sie daher nur als Säure, d. h. nur als basenbindenden Bestandtheil des Harns in Betracht ziehen. Ferner finden sich auch in den meisten hierhergehörigen Arbeiten Angaben über das

Verhalten der Chloride. Die Phosphorsäure und Schwefelsäure sind sehr wenig berücksichtigt worden.

Muench ¹⁾ hat den Einfluss des kohlensauren Natrons auf den Stoffwechsel in Gaben von 3,6 und 9 Grm. in drei Versuchsreihen an fünf gesunden Personen unter Einhalten einer genauen Diät geprüft. Er bestimmte ausser dem Stickstoff auch die Chloride, die Phosphorsäure und Schwefelsäure im Harn und konnte keine Aenderung in ihren Ausscheidungsmengen feststellen. Er fand aber insofern eine Veränderung im Verhalten der Säuren des Harn, als die sog. freie Säure bei kleinen Gaben Natr. carbonic. vermindert wurde, bei grossen Gaben ganz schwand, so dass alkalische Reaction und Sedimente der Erdphosphate resultirten.

Severin ²⁾ hat dargethan, dass die freie Säure des Harns schwindet unter dem Einfluss des kohlensauren Natrons, namentlich aber, dass dieselbe nach dem Aussetzen des Salzes ohne irgend eine weitere Veranlassung oft einen höheren Grad erreicht als vor der Einnahme des Mittels.

Kratschmer ³⁾ prüfte ausser dem Opium und Glaubersalz auch das kohlensaure Natron in Bezug auf den Stoffwechsel eines Diabetikers. Bei einer Dosirung des Mittels von 2 bis 4 Grm. pro die konnte er einen Einfluss desselben weder auf die Harnstoffausscheidung,

1) Muench: Archiv für gem. Arbeit zur Förderung der wiss. Heilk. Bd. VI. 1863.

2) L. Severin: Ueber die Wirkung des kohlensauren Natrons auf den Gehalt des Harns an Harnsäure u. freier Säure. Inaug.-Dissert. Marburg 1868.

3) Kratschmer: Ueber Zucker und Harnstoffausscheidung beim Diabetes mellitus unter dem Einfluss von Morphinum, kohlen- u. schwefels. Natron. Sitzungsberichte der Kais. Akad. d. Wiss. Wien 1872. Bd. LXVI 1. Abtheilung.

noch auf die der Säuren, unter denen er die Salzsäure und die Phosphorsäure bestimmte, constatiren. Seinen Untersuchungen kann jedoch wenig Bedeutung zugemessen werden, weil sein Untersuchungsobject sich nicht im Stickstoffgleichgewicht befand.

Bunge ¹⁾ stellte bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Bedeutung des Kochsalzes und das Verhalten der Kalisalze im menschlichen Organismus Versuche mit citronensaurem Kali und Natron an sich selbst an, bei gleichmässiger Lebensweise und auf ihren Salzgehalt untersuchter Nahrung. Eine Dosis von citronensaurem Kali entsprechend 18,24 Grm. KO bedingte eine Steigerung der Chlorausscheidung im Harn, liess die Schwefelsäure unbeeinflusst und setzte die Phosphorsäureausscheidung nicht unbeträchtlich herab. Eine Dosis von citronensaurem Natron entsprechend 12 Grm. NaO steigerte die Chlorausscheidung nicht nur nicht, sondern verminderte sie sogar eher. Bunge bemerkt jedoch, dass der Versuch mit citronensaurem Natron kein ganz reiner war, weil er zu schnell nach dem Versuch mit citronensaurem Kali angestellt wurde, in der Periode der Nachwirkung dieses Salzes, in welcher die Chlorausscheidung gesunken war. Auf die Phosphorsäure- und Schwefelsäure-Ausscheidung zeigte das citronensaure Natron keinen Einfluss.

Clare ²⁾ hat vor längerer Zeit Versuche über die Schwefelsäureausscheidung durch den Harn angestellt und unter Anderem den Einfluss des Natr. bicarbonic. und

1) G. Bunge: Ueber die Bedeutung des Kochsalzes und das Verhalten der Kalisalze im menschlichen Organismus. Zeitschr. f. Biologie Bd. IX. p. 104. 1873.

2) W. Clare, Experimenta de excretionem acidum sulfuricum per urinam. Dissert. Inaug. Dorpati MDCCCLIV.

Natr. carbonic. auf dieselbe geprüft. In einer Versuchsreihe nahm er an drei Tagen drei Mal zu einem Scrupel Natr. bicarbonic., in einer andern Versuchsreihe wieder an drei Tagen drei Mal zu zwei Drachmen Natr. acetic. ein und glaubte in keinem Fall einen Einfluss auf die Schwefelsäureausscheidung constatiren zu können. Mit diesem Resultat widerspricht er den Angaben von Parkes, der nach Einnahme einer Lösung von Kal. caustic. eine Steigerung der Schwefelsäureausscheidung fand und daraus auf einen gesteigerten Eiweiszerfall schloss. Ich werde weiter unten auf die Arbeit von Clare noch zurückkommen, es sei jedoch schon hier bemerkt, dass seine Resultate nicht einwurfsfrei sind, weil seine Angaben über Lebensweise und Ernährung zu ungenau sind.

Beneke¹⁾ äusserst sich über den Einfluss der Alkalien auf die Säuren des Organismus folgender Maassen: „Ebenso wie man dem Organismus durch Schwefelsäure Alkali entziehen kann, scheint man ihm aber auch durch alkalische Basen Schwefelsäure entziehen zu können. Parkes fand nach der Einführung von Liqu. Kali caustic. den Schwefelsäuregehalt des Harns beträchtlich erhöht, und er glaubt, dass das Kali wesentlich auf den Umsatz der schwefelhaltigen Gewebsbestandtheile wirke. Der Effect soll namentlich hervortreten, wenn das Kali nüchtern genommen wird. Clare bestreitet die Richtigkeit dieser Erfahrung. Ich selbst kann dieselbe jedoch, wenigstens für einen Patienten, bestätigen.“ Durch die Arbeit von Walter²⁾, wissen wir, dass der Körper,

1) Beneke: Grundlinien der Pathologie des Stoffwechsels. Berlin 1874. Verlag v. Aug. Hirschwald.

2) Fr. Walter: Untersuchungen über die Wirkung der Säuren auf den thierischen Organismus. Archiv f. experiment. Patholog. u. Pharmacol. Bd. VII. p. 148.

wenigstens des Fleischfressers und auch des Menschen, der sich in dieser Beziehung dem Fleischfresser ähnlich verhält — im Ammoniak ein Mittel besitzt sich gegen Alkalientziehung durch Säuren, zu schützen. Wie es sich hingegen mit der Möglichkeit der Säurenentziehung durch Alkalien verhält, ist noch nicht sicher festgestellt, wie aus obigem Citat hervorgeht.

Höfler¹⁾ hat die Chloride nach Einnahme des Krankenheiler Quellsalzes vermehrt gefunden, doch hat er nicht vom Stickstoffgleichgewicht aus untersucht, so dass seine Resultate nicht gut verwerthbar erscheinen.

Burchard hat ebenfalls die Chloride vermehrt gefunden. Auch macht er darauf aufmerksam, dass der Harn nach Aussetzen des Mittels in den ersten Tagen auffallend stark sauer reagirte.

Taniguti²⁾ untersuchte an einem Hunde im Stickstoffgleichgewicht den Einfluss des essigsauren Natrons auf das Verhältniss des „neutralen Schwefels“ zum sauren im Harn und fand, dass letzterer in verringertem Maasse, ersterer vermehrt ausgeschieden wurde. Ferner fand er, dass die Phosphorsäure vermehrt war. Auch auf diese Arbeit werde ich später zurückkommen.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die wenigen Untersuchungen, über den Einfluss der Alkalien auf die Säuren des Organismus, resp. deren Ausscheidung im Harn, zu grössten Theils widersprechenden Resultaten geführt haben. Am wenigsten treten diese Widersprüche

1) Höfler: Ueber den Einfluss des Krankenheiler Quellsalzes auf den Stoffwechsel. Deutsch. med. Wochenschr. 1888. Nr. 23. 14.

2) Ken Taniguti: Ueber den Einfluss der Alkalien auf die Oxydation im Organismus. Arch. f. patholog. Anatomie v. R. Virchow 1889. B. 112.

in Bezug auf die Salzsäure hervor, indem Bunge, Höfler und Burchard eine vermehrte Ausscheidung der Chloride fanden, während Münch und Kratschmer keine Aenderung in derselben constatiren konnten. Die Phosphorsäureabsonderung wurde von Münch und Kratschmer ebenfalls unbeeinflusst gefunden, Bunge fand sie vermindert und Taniguti sah sie deutlich vermehrt; letzterer untersuchte aber an einem Hunde, so dass man seinen Befund nicht ohne Weiteres mit den anderen vergleichen kann. Die Schwefelsäure zeigt nach Münch keine wesentliche Aenderung bei Zufuhr von Natr. carbon.; Bunge fand sie ebenfalls unbeeinflusst nach Einnahme von Kal. citric. und Nat. citric., ebenso Clare bei Einnahme von Natr. bicarbonic. und Natr. aceticum. Taniguti fand nach Zufuhr von Natr. acet. den neutralen Schwefel im Hundeharn vermehrt, dementsprechend die Sulfata vermindert; er schliesst aus seinem Befunde, dass die Oxydation durch sein Medicament beim Hunde herabgesetzt wurde. Parkes fand dagegen die Schwefelsäure durch Einnahme von Kal. caustic. beträchtlich vermehrt, Beneke bestätigt das. Diese Widersprüche dürften indessen zum Theil auf Verschiedenheiten der Versuchsanordnung beruhen und erscheinen hier namentlich zwei Momente von Wichtigkeit: die Verschiedenheit der Ernährungsbedingungen und der geprüften Salze. Das unabweisbare Postulat einer gleichmässigen Nahrung, resp. des Stickstoffgleichgewichts ist nur in den Arbeiten von Bunge, Burchard und Münch erfüllt, namentlich hat Bunge auch eine Analyse seiner Nahrung auf den Salzgehalt vorgenommen. In den übrigen Arbeiten ist jenes Postulat nicht erfüllt und lassen sich ihre Resultate daher auch

nicht mit Sicherheit verwerthen. Was die angewandten Medicamente betrifft, so scheint die Verschiedenheit derselben ebenfalls keinen directen Vergleich der genannten Arbeiten zuzulassen. Es ist mit *Natr. carbon.*, *Natr. bicarbonic.*, *Natr. citricum*, *Kal. citrie.*, *Natr. acetic.* und *Kal. caustic.* experimentirt worden. Zunächst kann wohl nicht bezweifelt werden, dass in der Wirkung der kohlen-sauren und der pflanzensauren Alkalien ein Unterschied vorhanden ist, wenn auch die letzteren im Blut, wie Wöhler ¹⁾ nachgewiesen, oder zum Theil schon im Darm, wie Buchheim ²⁾ gefunden, in kohlen-saure Alkalien umgewandelt werden. Harnack ³⁾ äussert sich darüber folgender Maassen: „Durch die Aufnahme der Alkalien in das Blut muss natürlich die alkalische Beschaffenheit des letzteren erhöht werden. Dieser Effect lässt sich weniger leicht durch die kohlen-sauren Salze erzielen, da diese zum Theil schon durch die Magensäure neutralisiert werden, sicher dagegen durch die pflanzen-sauren Alkalien“ etc. Daraus geht hervor, dass wenigstens ein quantitativer Unterschied in der Wirkung der kohlen-sauren und pflanzensauren Alkalien anzunehmen ist. Sodann fand Mayer ⁴⁾ dass das essigsäure Natron den Eiweissumsatz in einem dem kohlen-sauren Natron entgegengesetzten Sinne beeinflusste, in dem es eine Verminderung der Stickstoffausscheidung im Harn bedingte.

1) Wöhler: Zeitschr. f. Physiologie v. Tiedemann etc. Bd. I. p. 115.

2) Buchheim: Arch. f. physiolog. Heilkunde. Jahrg. 1857, p. 234.

3) E. Harnack, Lehrbuch der Arzneimittellehre. Hamburg und Leipzig, Leopold Voss, 1883. p. 173.

4) J. Mayer: Ueber den Einfluss der Natronsalze auf den Eiweissumsatz im Thierkörper. Zeitschr. für klin. Medicin. 1881, Bd. III.

Klempner fand die Stickstoffausscheidung nach Zufuhr von citronensäurem und kohlen-saurem Natron vermehrt, freilich nur ganz minim. Es scheint demnach auch essigsaures und citronensaures Natron einen verschiedenen Einfluss auf den Stoffwechsel auszuüben. Allerdings sah Burchard nach Einnahme von citronensaurem Natron eine anfängliche Verminderung der Stickstoffausscheidung eintreten, der eine Steigerung folgte; er glaubt daher, dass Mayer's Versuche von zu kurzer Dauer waren, so dass er nur die anfängliche Verminderung der Stickstoffausscheidung fand, nicht aber die nachherige Steigerung. — Die Dosirung der Medicamente ist in den meisten Arbeiten eine niedrige und betrifft das besonders die Untersuchungen, in denen ausser den Chloriden, auch die Phosphorsäure oder Schwefelsäure bestimmt wurde, namentlich die von Münch und Kratschmer. Bunge hat allerdings mit grossen Gaben experimentirt, jedoch sind seine Versuche zu einem andern Zweck angestellt und von kurzer Dauer. Letzterer Einwand muss auch gegen die Versuche von Clare erhoben werden.

Aus dieser Betrachtung erhellt, dass die angeführten Untersuchungen über den Einfluss der kohlen-sauren Alkalien auf die Säuren unzureichend sind und sich nicht unter einen einheitlichen Gesichtspunct bringen lassen, dass somit aus denselben kein sicheres Urtheil über diesen Gegenstand gewonnen werden kann. Mit vorliegender Arbeit soll daher zur Ausgleichung dieser Lücke beigetragen, namentlich aber die Wirkung grosser Gaben bei langdauernder Zufuhr, wie sie bei der Therapie des Diabetes und des diabetischen Coma in Betracht kommen, geprüft werden.

Die Versuchsanordnung war im Allgemeinen die von Burchard bereits erprobte. Auch hier wurde das citronensaure Natron gewählt, welches bekanntlich im Körper in kohlensaures Natron übergeht, seines besseren Geschmacks wegen zu ausgedehnten Versuchen geeigneter als das kohlensaure Natron ist und, wie erwähnt, leichter ermöglicht, dem Körper reichlich Alkali einzuverleiben, als jenes. Die Versuche wurden ebenfalls am Menschen angestellt und übernahm Beckmann die beschwerliche Aufgabe des Selbstexperiments; er ist von guter Ernährung und Gesundheit und wog zu Beginn der Untersuchungen 72,3 Kilo.

Da vom Stickstoffgleichgewicht aus experimentirt werden musste, galt es zunächst die Nahrung qualitativ und quantitativ so zu wählen, dass sie für längere Zeit in derselben Form genossen werden konnte und den Bedarf des Körpers deckte. Nach einige Zeit hindurch angestellten Proben, wählte Beckmann folgendes Nahrungsgemisch, welches für die ganze Dauer der Versuche beibehalten wurde; er genoss:

am Morgen:	420	Grm.	Milch
	100	„	Weissbrod.
Mittags:	180	„	Fleisch
	120	„	Kartoffel
	350	„	Bouillon
	45	„	Butter
	120	„	Grobbrod
	1	„	Salz
	350	„	Wasser.
Abends:			2 Eier
	50	„	Käse
	45	„	Butter

Abends:	1 Grm. Salz
	160 „ Grobbrod
	20 „ Zucker
	350 „ Thee.

Der Versuchstag wurde von 9 Uhr morgens bis zum andern Morgen um dieselbe Zeit gerechnet; während desselben wurde der Harn unter Beobachten der nöthigen Cautelen gesammelt und am nächsten Tage untersucht. Das Körpergewicht wurde zu Beginn jedes Versuchstages auf der in der medicin. Klinik befindlichen Wage bestimmt.

Die zur quantitativen Bestimmung der Säuren angewandten Methoden waren bekannte. Die Chlorbestimmung wurde nach der Methode von Volhard ausgeführt, wie sie im Lehrbuch der Harnanalyse von Neubauer und Vogel¹⁾ angegeben ist. Da jedoch bei der Volhard'schen Chlor-Titration direct aus dem Harn insofern eine Schwierigkeit sich bietet, als nach Zusatz von Salpetersäure zum Harn gewöhnlich eine röthliche Färbung entsteht, die das Erkennen der Endreaction bei der Titration mit Rhodonkalium stört, bediente ich mich der von Arnold²⁾ angegebenen Modification der Volhard'schen Methode, indem ich die nach Zusatz der Salpetersäure zum Harn entstehende Färbung mit einigen Tropfen einer 30/0 Lösung von Kal. hypermangonic. beseitigte; danach erhielt der Harn seine frühere Farbe wieder, so dass die Endreaction vollkommen sicher erkannt werden konnte. Um mich von der Sicherheit der Volhard'schen Methode zu überzeugen, habe ich sie vor Beginn der ei-

1) Neubauer und Vogel, Anleitung zur qual. und quant. Analyse des Harns. 1881.

2) C. Arnold, Kurze Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn. Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. V. 1881. p. 81.

gentlichen Versuche mit der Methode der Veraschung, die für die sicherste gilt, verglichen; ich bestimmte zu dem Zweck an 7 Tagen in demselben Harn die Chloride gleichzeitig nach Volhard-Arnold und nach der Veraschungsmethode, welche darin besteht, dass 10 Ccm. Harn mit einem Gemisch von 2,0 chlorfreiem Kalisalpeter und 1,0 Natr. carbonic. verascht werden; die so erhaltene Schmelze wird mit Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und bis zum völligen Entweichen der salpetrigen Säure erwärmt, sodann nach Volhard titirt. Die Ergebnisse dieses Vergleiches giebt folgende kleine Tabelle wieder:

Datum.	Harn- menge.	React.	Spec. Gew.	Cl Na nach Volhard- Arnold.	Nach Ver- aschung.
21 VII.	1067	sauer	1026	13,0174	12,9107
22	1600	"	1027	22,4	22,4
23	1360	"	1022	16,32	16,32
24	1240	"	1025	14,26	14,26
25	1220	"	1022	11,61	11,59
26	1580	"	1020	15,642	15,8
27	1985	"	1016	17,575	17,575

Die an einzelnen Tagen gefundenen Differenzen sind so geringfügig, dass sie auf unvermeidliche Fehlerquellen, wie sie jede Methode mit sich bringt, zurückzuführen sind; an den meisten Tagen stimmen die Zahlen vollkommen überein. Ich glaube daher mit gutem Recht die Volhard'sche Methode der zeitraubenden Veraschung vorgezogen zu haben.

Die Phosphorsäure wurde durch Titration mit

Uranacetatlösung aus 50 Ccm. Harn als P_2O_5 bestimmt. Die Gesamtschwefelsäure wurde gewichtsanalytisch als Baryumsulfat bestimmt: 100 Ccm. Harn wurden mit 5 Ccm. concentr. Salzsäure versetzt und $\frac{1}{4}$ Stunde auf freiem Feuer im Kochen erhalten, sodann 10 Ccm. einer 10% Chlorbaryumlösung hinzugefügt und eine Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen. Danach durch ein aschefreies Filter filtrirt, eine Probe des Filtrats mit Chlorbaryum geprüft, der Niederschlag vollständig aufs Filter gebracht und mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser nach Zusatz von Silberlösung keine Trübung mehr zeigte; darauf noch 2 Mal mit Alcohol und ein Mal mit Aether gewaschen. Filter und Rückstand getrocknet, ersteres frei verbrannt, die Asche mit dem Rückstand im Platintiegel geglüht und gewogen.

Die gepaarten Schwefelsäuren: 120 Ccm. Harn wurden mit 60 Ccm. einer Mischung von 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser und 1 Vol. kalt gesättigter Chlorbaryumlösung versetzt und filtrirt; 150 Ccm. des klaren Filtrats mit 7 Ccm. conc. Salzsäure versetzt und im Uebrigen wie bei der Bestimmung der Gesamtschwefelsäure verfahren.

Am 9. August wurde mit dem Einhalten der besprochenen Diät begonnen und am 12. Aug. das Stickstoffgleichgewicht erreicht. Um die Norm für die Ausscheidungen durch den Harn festzustellen, wurde derselbe bis zum 21. Aug. bei Diät und Stickstoffgleichgewicht analysirt. Folgende Tabelle I. giebt die dabei beobachteten Verhältnisse der Säureausscheidung wieder:

Tabelle I. Normalversuch bei Diät.

August.	Harnmenge in Ccm.	Reaction.	Spec. Gewicht.	Harnsäure.	Stickstoff.	Phosphorsäure als P_2O_5 .	Verhältnisszahl $N : P_2O_5$.	Gesammtschwefel- säure SO_4H_2 .	Verhältnisszahl $N : SO_4H_2$.	Geparate Schwefel- säure SO_4H_2 .	Präformirte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Verhältnisszahl a/b.	Salzsäure.	Körpergewicht.	Stuhlgang.
17	1450	sauer	1027	0,5796	22,65	3,6250	6,24	4,1658	5,43	0,2885	3,8773	13,4	12,3146	72,0	1
18	1100	"	1033	0,6421	22,67	3,2890	6,89	3,8995	5,81	0,2508	3,6487	14,5	8,7884	71,7	1
19	1440	"	1026	0,5598	22,58	3,5280	6,40	3,8462	5,87	0,2736	3,8462	13,0	10,0555	72,2	1
20	1395	"	1025	0,5719	22,65	3,4277	6,60	3,5780	6,33	0,2624	3,3156	12,6	9,1109	72,2	1
21	1415	"	1026	0,6158	22,77	3,3535	6,78	3,7440	6,08	0,2262	3,5178	15,5	10,5055	72,2	1
Mittel pro Tag	1360	—	1027	0,5598	22,62	3,4446	6,58	3,8467	5,9	0,2603	3,5864	13,8	10,1549	72,2	—

*2

In meinen Tabellen habe ich ausser den von mir bestimmten Säuren, auch die Zahlen für die Harnsäureabsonderung verzeichnet, die ich K l e m p t n e r verdanke und die eine Berechnung der Summe aller Säuren ermöglichen sollen. Ferner habe ich die Zahlen für den Gesamtstickstoff der Arbeit von K l e m p t n e r entlehnt und in meine Tabellen aufgenommen, um mit Hilfe derselben das Verhältniss der Phosphorsäure und Schwefelsäure zum Stickstoff darzustellen. Ich wollte die sich bei diesen Untersuchungen bietende Gelegenheit dieses Verhältniss zu ermitteln, nicht unbenutzt lassen, weil die Frage, ob die Ausscheidung beider Säuren, besonders die Phosphorsäureausscheidung derjenigen der Stickstoffe parallel geht, in zahlreichen Untersuchungen geprüft worden ist, wobei jedoch in den meisten Fällen das Thierexperiment und reine Fleischnahrung verwendet wurde; es erschien daher lohnend zu untersuchen wieweit ein Parallelgehen der Phosphorsäure- und Schwefelsäure-Ausscheidung mit der des Stickstoffs bei gemischter Nahrung und beim Menschen vorliegt. Eine ausführliche Besprechung der Literatur dieses Gegenstandes würde mich zu weit führen und verweise ich daher auf die Zusammenstellungen derselben in den Arbeiten von Zuelzer¹⁾, Edlefsen²⁾, Politis³⁾. Schon E. Bi-

1) W. Zuelzer: Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Urin. Archiv f. patholog. Anatomie von R. Virchow. Bd. LXVI, p. 223.

2) G. Edlefsen: Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Urin. Deutsch. Arch. f. klin. Medicin. Bd. XXIX, p. 409.

3) G. Politis: Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Harn bei Fütterung mit Gehirnsubstanz. Zeitschr. f. Biologie. Bd. XX, p. 193.

schoff¹⁾ hat durch Experimente an Hunden festgestellt, dass die Phosphorsäureausscheidung derjenigen des Stickstoffs bei constanter Nahrung parallel geht und dass man aus der Menge der im Harn und Koth ausgeschiedenen Phosphorsäure annähernd den Eiweissumsatz berechnen kann; er hebt ferner hervor, dass dieses Verhältniss je nach der Zusammensetzung der Nahrung sich ändert. Bei Stickstoffgleichgewicht konnte daher dieses Verhältniss als ein constantes vorausgesetzt und eine Aenderung desselben dem Einflusse des angewandten Medicaments zugeschrieben werden, wobei weiter zu berücksichtigen ist, dass die Aenderung sowohl durch eine Aenderung der Phosphorsäureausscheidung als auch der Stickstoffausscheidung bedingt sein konnte. Der besseren Uebersicht wegen habe ich die Verhältnisszahlen der Phosphorsäure und des Stickstoffs berechnet und in die Tabelle aufgenommen. Auch das Verhältniss der Schwefelsäure zum Stickstoff gilt als ein constantes bei gleichmässiger Nahrung. Berücksichtigt man den Umstand, dass die Phosphorsäure zum grössten Theil in Form von phosphorsauren Salzen als steter Begleiter der Albuminate aufgenommen wird, die Schwefelsäure dagegen nur zu etwa $\frac{1}{3}$ präformirt in der Nahrung enthalten ist und grösstentheils beim Eiweisszerfall im Körper entsteht, so erscheint es wahrscheinlich, dass ihr Verhältniss zum Stickstoff constanter ist als das der Phosphorsäure. Engelmann²⁾, der darüber Versuche anstellte, kam sogar zum Schlusse, dass die Schwefelsäureausscheidung ein genaueres Maass

1) E. Bischoff: Zeitschr. f. Biologie 1867. Bd. III. p. 321.

2) Engelmann: Schwefelsäure- und Phosphorsäureausscheidung bei körperlicher Arbeit. Arch. f. Anatom. u. Physiolog. 1871. p. 14.

für den Eiweissverfall sei als der Stickstoff. Auch für dieses Verhältniss habe ich die Zahlen berechnet und in der Tabelle angegeben. Die Zahlen für die präformirte Schwefelsäure (a) sind durch Rechnung aus den Gepaarten (b) und der Gesamtschwefelsäure gefunden. Schliesslich berechne ich das Verhältniss der präformirten zu den gepaarten Schwefelsäuren und verzeichne sie in einer besonderen Rubrik ($\frac{a}{b}$).

Da das Verhalten der Harnmenge und des Körpergewichts bereits von Klemptner und Beckmann besprochen worden ist, übergehe ich dasselbe und wende mich zu den Säuren.

Der während der Normalperiode gefundene mittlere Werth für die Phosphorsäureausscheidung erscheint sehr gross, er beträgt $3,4446 \text{ P}_2\text{O}_5$, während als Norm gewöhnlich 2,0 bis 2,5 angegeben wird. Das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff ist $\frac{22,62}{3,4446} = 6,58$, entspricht demnach der Norm; Zuelzer (l. c.), der diese Verhältnisszahl als „relativen Werth der Phosphorsäure“ bezeichnet hat, fand denselben bei 50 von 115 untersuchten Personen entsprechend 17—20 $\text{P}_2\text{O}_5 : 100 \text{ N}$, bei 34 Personen wie 14—17 $\text{P}_2\text{O}_5 : 100 \text{ N}$, was einer Verhältnisszahl von c. 6, also auch der von mir gefundenen entspricht. Um mir ein ungefähres Urtheil über das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff in der Nahrung zu schaffen, habe ich nach den Angaben von König¹⁾ über den Procentgehalt der betreffenden Nahrungsmittel an Phosphorsäure, die Gesamtmenge derselben für den Beckmann'schen Speisezettel berechnet. Da

1) J. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Berlin, Julius Springer, 1880.

König über den Gehalt des Käses, Grobbrodes und der Bouillon an Phosphorsäure keine Angaben macht, habe ich in den genannten 3 Nahrungsmitteln die Phosphorsäure bestimmt. Dazu veraschte ich je 5,0 Käse und Grobbrod und 30,0 einer gewöhnlichen, klaren Fleischbrühe mit Kalisalpeter und Soda, löste die Schmelze mit dest. Wasser, säuerte die Lösung mit Essigsäure an und titrirte mit Uranacetat. So fand ich in 5,0 Grobbrod $0,021 \text{ P}_2\text{O}_5 = 0,420 \% \text{ P}_2\text{O}_5$, in 5,0 Käse $0,035 \text{ P}_2\text{O}_5 = 0,7 \% \text{ P}_2\text{O}_5$, in 30,0 Bouillon $0,025 \text{ P}_2\text{O}_5 = 0,0832 \% \text{ P}_2\text{O}_5$. Selbstredend haben solche Analysen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, sie genügen aber dem vorliegenden Zweck. Folgende Tabelle giebt den P_2O_5 -Gehalt der Nahrung an:

Milch	0,2017 % P_2O_5 , in	420 Grm.	sind enthalten	0,8471 P_2O_5
Weissbrod	0,4469 " " "	100 " " "	" " "	0,4469 "
Fleisch	0,4594 " " "	180 " " "	" " "	0,5269 "
Kartoffel	0,1681 " " "	120 " " "	" " "	0,2018 "
Bouillon	0,0832 " " "	350 " " "	" " "	0,2917 "
Grobbrod	0,421 " " "	280 " " "	" " "	1,1788 "
Ei-Inhalt	0,4261 " " "	86,0 = 2 Eier	" " "	0,3678 "
Käse	0,70 " " "	50,0 Grm.	" " "	0,35 "

Summe 4,2082 P_2O_5 .

Der von Klemptner in derselben Weise berechnete N-Gehalt der Nahrung betrug 23,6; es verhält sich demnach P_2O_5 : N in der Nahrung, wie 1 : 5,6. Die im Harn abgesonderte Menge P_2O_5 betrug im Mittel 3,4446, somit c. 80% von der aufgenommenen; die fehlenden 20% müssen also — vorausgesetzt, dass im Körper keine Phosphorsäure zurückgehalten wurde, was des Stickstoffgleichgewichts wegen wohl wahrscheinlich ist — durch den Koth ausgeschieden worden sein. — Betrachten wir die Phosphorsäureausscheidung an den einzelnen Tagen, so fällt auf, dass dieselbe nicht so constant ist, wie die

des Stickstoffs; während letzterer nur ganz minime Unterschiede zeigt, wie sie auch beim Stickstoffgleichwicht nicht vermieden werden können, sehen wir an den 6 mal kleineren Zahlen der Phosphorsäure viel grössere Unterschiede; besonders deutlich werden dieselben, wenn man sie procentisch ausdrückt; während Maximum und Minimum der Stickstoffausscheidung einen Unterschied von nur $0,19 = 0,8\%$ wenn man die Mittelzahl 100 gleichsetzt, zeigen, schwankt die Phosphorsäure um $0,3360 = 9\%$. Dem entsprechend schwankt auch der relative Werth der Phosphorsäure. Einen genauen Parallelismus zwischen Phosphorsäure- und Stickstoff-Ausscheidung kann ich demnach im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen trotz bestehenden Stickstoffgleichgewichts nicht constatiren; die Ursache dafür kann in der gemischten Nahrung gegeben sein, die nicht von absolut gleichmässigem Salzgehalt sein konnte.

Die Gesamtschwefelsäure zeigt im Mittel ebenfalls eine recht grosse Ausscheidungsmenge, doch ist ihr relativer Werth, d. h. ihr Verhältniss zum Stickstoff, der Norm entsprechend und beträgt 5,9 im Mittel. Ihre Ausscheidungsmengen an den einzelnen Versuchstagen zeigen ganz ähnliche Schwankungen (c. 15%), wie die der Phosphorsäure, dem entsprechend sind auch die Zahlen für den relativen Werth nicht constant. Auch hier ist kein deutliches Parallelgehen mit dem Stickstoff wahrnehmbar.

Die gepaarten Schwefelsäuren werden sehr gleichmässig ausgeschieden und war auch ihr Verhältniss zu der präformirten Schwefelsäure ein relativ constantes: die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$, die unter normalen Verhältnissen zwischen 15 und 6 schwanken kann, bewegte sich in Folge der regelmässigen Diät nur zwischen 15,5 und 12,6

und diese Schwankung ist auch durch die präformirte Schwefelsäure bedingt.

Die Salzsäure wurde ebenfalls in relativ grosser Menge ausgeschieden und schwankt sehr beträchtlich, um c. 34%.

Trotz bestehendem Stickstoffgleichgewicht ist, wie ersichtlich, die Ausscheidung der Säuren nicht ganz gleichmässig.

Am 22. August wurde mit der Alkalizufuhr begonnen und dasselbe zunächst als Sodawasser genommen. Letzteres war mit dest. Wasser bereitet und enthielt 0,3% Natr. carbonic. pur. oder richtiger die entsprechende Menge Natr. bicarbonic, denn das bei der Bereitung verwandte Carbonat musste durch die freie Kohlensäure des Mineralwassers in das Bicarbonat übergehen, — und 0,1% Chlornatrium. Es wurden täglich 3 Flaschen enthaltend 1080 Ccm. dest. Wasser mit 3,24 Natr. carbonic. und 1,08 Natr. chlorat. in mehreren Portionen getrunken. Die während der Normalperiode getrunkenen 850,0 Wasser fielen weg; immerhin wurde ein Plus von 230,0 Wasser gegenüber der Normal-Periode aufgenommen. Tabelle II zeigt den Erfolg dieses Versuches.

In Bezug auf die Säuren lässt sich kein Einfluss des Sodawassers verzeichnen. Die Mittelwerthe für die Phosphorsäure, Gesamtschwefelsäure und die gepaarten Schwefelsäuren sind dieselben, wie in der Normalperiode; ihre relativen Werthe sind um ein Geringes grösser geworden, was durch eine unbedeutend vermehrte Stickstoffausscheidung bedingt ist. Die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ ist ein wenig kleiner geworden, 12,09 gegen 13,8 in der Normalperiode, was zunächst kaum auffällig erscheint. Die Salz-

Tabelle II. Diät und Sodawasser.

August.	Harnmenge in Cem.	Reaction.	Spec. Gewicht.	Harnsäure.	Stickstoff.	Phosphorsäure als P_2O_5 .	Verhältnisszahl N: P_2O_5 .	Gesamtschwefel- säure SO_4H_2 .	Verhältnisszahl N: SO_4H_2 .	Geparte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Präformirte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Verhältnisszahl a/b.	Salzsäure.	Körpergewicht.	Stuhlgang.
22	1820	sauer	1020	0,4191	22,82	3,0632	7,44	3,5326	6,45	0,2475	3,2851	13,3	9,8592	72200	1
23	1555	"	1022	0,5464	21,39	3,2815	6,51	4,2246	5,06	0,2797	3,9449	14,1	9,6846	71200	1
24	1840	"	1022	0,6258	27,10	3,8250	7,08	3,4590	7,84	0,2737	3,1853	12,0	11,5754	72200	1
25	1610	"	1022	0,5740	22,28	3,5742	6,23	4,0280	5,53	0,2563	3,7717	14,6	9,9259	72000	1
26	1670	"	1024	0,8609	24,54	3,5738	6,86	3,9525	6,20	0,3381	3,6144	10,0	11,1263	71700	1
Mittel pro Tag	1699	—	1022	0,6052	23,63	3,4635	6,82	3,8393	6,22	0,2791	3,5603	12,09	10,4345	71860	—

säureausscheidung ist im Mittel um 0,3 vermehrt, was dadurch erklärlich ist, dass im Sodawasser täglich 1,08 ClNa entsprechend 0,6 ClH aufgenommen wurden. Die Schwankungsbreite aller Zahlen ist nicht anders als in der Normalperiode. Es hat somit das Sodawasser, welches beträchtliche Schwankungen in der Stickstoffausscheidung bedingte, keinen Einfluss auf die Ausscheidung der Säuren geäussert.

Am 27. August wurden ausser den 3 Flaschen Sodawasser noch 5,0 Natr. carbon. pur. eingenommen. Ein Versuch mit kohlensaurem Natron als solchem war wünschenswerth, um beurtheilen zu können, ob und wie sein Einfluss sich von dem des citronensauren Natrons unterscheidet. Tabelle III zeigt die Resultate dieses Versuches, der sich auf 8 Tage erstreckte.

Die Reaction des Harns ist auch in diesem Versuch sauer. In der Ausscheidung der Säuren sind kleine Veränderungen eingetreten. Die Phosphorsäure wurde im Mittel um ein Geringes $-0,0814 = 2\%$ vermindert ausgeschieden; ihr relativer Werth ist ein wenig grösser, was sowohl durch ihre Verminderung, als auch durch die um ein Geringes vermehrte Stickstoffausscheidung bedingt ist. Die Schwankungsbreite der Phosphorsäure ist unbedeutend grösser und beträgt 0,4137 gegen 0,3360 in der Normalperiode, oder 12% gegen 9%. Die Schwankungsbreite der Stickstoffausscheidung ist dagegen auf 21% gestiegen. Vergleicht man die Phosphorsäuremengen der einzelnen Tage mit der Stickstoffausscheidung, so sieht man, dass der Parallelismus auch hier nur sehr mangelhaft ist, zuweilen entspricht einer stärkeren Stickstoffausscheidung auch eine vermehrte Phosphorsäureabsonde-

Tabelle III. Sodawasser und Natr. carbonicum.

August und Sept.	Harmenge in Ccm.	Reaction.	Spec. Gewicht.	Harnstoff.	Stickstoff.	Phosphorsäure als P_2O_5 .	Verhältnisszahl $N:P_2O_5$.	Gesammtscheffel- säure als SO_4H_2 .	Verhältnisszahl $N:SO_4H_2$.	Gepaarte Scheffel- säure $b) SO_4H_2$.	Praformirte Scheffel- säure a) SO_4H_2 .	Verhältnisszahl a. b.	Salzsäure.	Körpergewicht.	Stuhlgang.
27	1430	sauer	1022	0,7354	20,45	3,1603	6,47	3,3676	6,07	0,2586	3,1090	12,0	7,1969	71500	1
28	1670	"	1022	0,8465	23,8	3,5740	6,65	3,1469	7,55	0,3323	2,8146	8,5	10,1908	71700	1
29	1610	"	1021	0,7295	21,56	3,2610	6,61	3,6641	5,88	0,2836	3,3805	11,2	9,9857	71600	1
30	1600	"	1022	0,7822	22,82	3,2000	7,13	3,6559	6,24	0,2547	3,4012	13,3	9,0590	71700	1
31	1485	"	1024	0,7096	21,28	3,2373	6,57	3,8814	5,48	0,2381	3,6433	15,3	9,1543	71600	1
1	2350	"	1015	0,4006	25,13	3,5485	7,08	3,5333	7,11	0,2211	3,3122	14,9	11,8270	71700	1
2	1680	"	1023	0,6827	24,12	3,4104	7,07	3,7691	6,42	0,3090	3,4601	11,2	8,0322	71500	1
3	1910	"	1019	0,5830	23,03	3,5144	6,55	2,8313	8,09	0,2637	2,5676	9,7	10,4554	71700	1
Mittel pro Tag	1717	—	1021	0,6841	22,77	3,3632	6,76	3,4812	6,60	0,2701	3,2111	12,0	9,4488	71600	—

runge, aber nicht an allen Tagen. Ganz ähnliche Verhältnisse weist die Schwefelsäure auf: die Gesamtschwefelsäure ist im Mittel ein wenig vermindert, um $0,3655 = 9\%$; ihre Schwankungsbreite beträgt 30% , gegen 15% in der Normalperiode. Die Schwefelsäuremengen der einzelnen Tage entsprechen den Stickstoffzahlen garnicht, ein Steigen der Stickstoffausscheidung fällt sehr oft mit einem Fallen der Schwefelsäureausscheidung zusammen und umgekehrt; in Folge dessen schwankt der relative Werth der Schwefelsäure nicht unbeträchtlich; er ist im Mittel gegenüber der Norm grösser, bedingt durch die Verminderung der Schwefelsäure und eine sehr wenig vermehrte Ausscheidung des Stickstoffs. Die gepaarten Schwefelsäuren weisen fast dieselbe Mittelzahl auf wie in der Normalperiode. Die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ ist kleiner geworden in Folge der Verminderung der präformirten Schwefelsäure.

Die Salzsäure ist auffallender Weise vermindert, ob schon man erwarten konnte, mindestens ebensoviel zu finden wie im vorigen Versuch, da auch hier 3 Flaschen Sodawasser getrunken wurden; die Verminderung beträgt $0,7061$, etwa 7% . Die Schwankungen in den Ausscheidungsmengen waren nicht grösser als in der Normalperiode.

Nach diesem Versuch setzte Beckmann die Diät aus, da er befürchtete andern Falls die nunmehr vorzunehmenden langdauernden Versuche mit Natr. citric. der Einformigkeit der Diät wegen unterbrechen zu müssen.

Am 11. September wurde die Diät wieder begonnen und am 13. September trat bereits Stickstoffgleichgewicht ein. Am 14. Sept. wurde die erste Periode mit Natr. citric. begonnen, indem mit 3 Flaschen Sodawasser fol-

gende Saturation in 3 Portionen im Laufe des Tages eingenommen wurde:

Natr. carbon. pur	9,0
Acid. citric.	4,0
Saccharin	0,05

Tabelle IV zeigt den Erfolg.

Auch hier ist die mittlere Phosphorsäuremenge verringert, jedoch auch nur minim; ihr relativer Werth, ist nur wenig grösser als in der Normalperiode, die Schwankungsbreite ist dieselbe wie in der Norm, entsprechend der Stickstoffausscheidung, die in diesem Versuch ebenfalls geringere Schwankungen zeigt als in den vorhergehenden. Ganz analog verhält sich die Gesamtschwefelsäure, die im Mittel ebenfalls um ein geringes vermindert ist; ihr relativer Werth ist sehr wenig erhöht, entsprechend der geringen Vermehrung der Stickstoffausscheidung; die Schwankungsbreite ist fast dieselbe wie in der Norm. Die gepaarten Schwefelsäuren sind um 0,0546, etwa um 20% vermehrt, dem zu Folge ist die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ kleiner geworden. Die Salzsäureausscheidung ist um 0,3, etwa 3% grösser als in der Normalperiode und entspricht ziemlich genau derjenigen des Sodawasserversuches.

Es ist somit auch in diesem Versuch nur eine sehr geringe Aenderung in der Säureausscheidung zu constataren. Die Reaction des Harns ist schon am ersten Tage dieses Versuches verändert, indem der Säuregrad geringer wurde — schwach sauer; an den übrigen Tagen, war sie bald schwach sauer, bald neutral.

Am 22. September begann die zweite Periode mit Natr. citric., in welcher das Doppelte von der vorigen Dosis mit 3 Flaschen Sodawasser genommen wurde:

Tabelle IV. 9,0 Natr. citric.

September.	Harmmenge in Ccm.	Reaction.	Spec. Gewicht.	Harnstoff.	Stickstoff.	Phosphorsäure als P_2O_5 .	Verhältnisszahl $N:P_2O_5$.	Gesammtsäure als SO_4H_2 .	Verhältnisszahl $N:SO_4H_2$.	Gepaarte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Präformirte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Verhältnisszahl a/b.	Salzsäure.	Körpergewicht.	Stuhlgang.
14	1370	schwach sauer	1030	0,6905	23,22	3,4524	6,72	3,8758	5,98	0,5314	3,3439	6,3	10,3414	72000	1
15	1535	neutral	1025	0,5822	22,01	3,3770	6,65	3,5988	6,27	0,2578	3,3410	12,9	10,2465	72000	1
16	1750	neutral	1023	0,4274	22,01	3,2900	6,68	3,5961	6,12	0,3241	3,2720	10,4	10,4587	72500	1
17	2090	schwach sauer	1020	0,5956	22,45	3,5321	6,35	4,2495	5,28	0,3141	3,9354	12,5	10,7815	72500	1
18	1430	neutral	1030	0,6608	21,09	3,2547	6,47	3,9195	5,38	0,2733	3,6462	13,3	10,2555	72200	1
19	1545	neutral	1030	0,5543	24,81	3,2599	7,61	3,8426	6,45	0,2780	3,5646	12,8	11,8579	72500	2
20	1410	schwach sauer	1028	0,6649	23,28	3,4404	6,76	3,7524	6,20	0,2510	3,5014	13,9	9,1364	72200	1
21	1525	neutral	1026	0,5109	23,85	3,5227	6,77	4,7451	6,36	0,2898	3,4553	11,9	10,5531	72500	1
Mittel pro Tag.	1582	—	1026	0,5858	22,9	3,3911	6,75	3,8224	6,0	0,3149	3,5075	11,7	10,4530	72300	—

Natr. carbonic.	18,0
Ocid. citric.	8,0
Soccharin.	0,1.

Dieser Versuch erstreckt sich jedoch nur auf 3 Tage, da er am 25. Sept. unterbrochen werden musste wegen eingetretener Diarrhoe mit geringer Temperatursteigerung ($38,4^{\circ}\text{C}$) und allgemeinem Unwohlsein. Die Erscheinungen schwanden jedoch bald, so dass am 26. Sept. bereits völliges Wohlsein eingetreten war.

Die Resultate dieses unbeendeten Versuches sind aus der Tabelle V ersichtlich.

Die Harnreaction ist neutral, am 2. Tage alkalisch.

Die Phosphorsäure ist ein wenig vermehrt, um $0,2590 = 7\%$; ihr relativer Werth ist in Folge dessen geringer geworden, obschon die Mittelzahl des Stickstoffs um ein Geringes grösser ist als in der Norm. Die Gesamtschwefelsäure zeigt dieselben Verhältnisse wie in der Normalperiode. Die gepaarten Schwefelsäuren sind vermehrt, um $0,0945 = 35\%$, daher die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ kleiner. Die Salzsäure ist nicht unerheblich vermehrt, um $1,9093 = 19\%$.

An dem in der Tabelle V gesondert verzeichneten 25. Sept. wurde nur die Diät eingehalten, Sodawasser und Saturation fortgelassen. Sämmtliche Zahlen sind an diesem Tage beträchtlich unter der Norm, was auf die Diarrhoe zu beziehen ist; nur die gepaarten Schwefelsäuren sind vermehrt und die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ deutlich kleiner als in der Norm. Die Harnreaction war bereits wieder sauer.

Beckmann machte nun eine Erholungspause von 4 Tagen. Am 29. Sept. begann er wieder die Diät und

Tabelle V. 18,0 Natr. citric.

September.	Harmmenge in Ccm.	Reaction.	Spec. Gewicht.	Harnstoff.	Stickstoff.	Phosphorsäure als P_2O_5 .	Verhältnisszahl $N:P_2O_5$.	Gesammtsäure als SO_4H_2 .	Verhältnisszahl $N:SO_4H_2$.	Gepaarte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Präformirte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Verhältnisszahl a/b.	Salzsäure.	Körpergewicht.	Stuhlgang
22	1960	neut.	1023	0,4835	25,27	3,8220	6,61	4,2149	5,93	0,3654	3,8495	10,5	12,0837	72500	2
23	1760	neut.	1026	0,4889	21,26	3,5728	5,95	3,4720	6,41	0,3677	3,1043	8,4	12,5118	72300	1
24	1940	amphot.	1020	0,3331	22,46	3,716	6,04	3,8304	5,86	0,3315	3,4989	10,5	11,5943	72100	2
Mittel pro Tag	1887	—	1023	0,4352	22,99	3,7036	6,20	3,8391	6,0	0,3548	3,4842	9,8	12,0632	72300	—
25	1195	sauer	1028	0,5721	21,38	2,3562	9,07	3,1907	6,70	0,3222	2,8685	8,9	8,0654	71,3	es trat 1- arrhoe ein.

befand sich am 3. Octob. im Stickstoffgleichgewicht. Am 4. Octob. wurde mit der Einnahme des Medicaments wieder begonnen; um aber einem abermaligen Misserfolg vorzubeugen, wurde nun die Dosis allmählig gesteigert, beginnend mit 9,0 Natr. carbon. als citronensaures Salz bis 30,0 Natr. carbon. vorgegangen; am ersten Tage wurde nur eine Flasche Sodawasser getrunken, am 2. Tage 2 Flaschen, an beiden Tagen wurde das fehlende Sodawasser durch Brunnenwasser ersetzt; vom 3. Tage ab wurden täglich 3 Flaschen Sodawasser getrunken. An den letzten vier Tagen wurden ausser dem Sodawasser noch 200 Ccm. Wasser getrunken.

Tabelle VI. enthält die Ergebnisse dieses Versuches und auch für jeden Tag die eingenommene Menge citronensauren Natron als Natr. carbonic. Der Versuch erstreckte sich auf 14 Tage.

Die aus den Zahlen dieser Tabelle berechneten Mittelzahlen haben wenig Bedeutung, weil die Dosirung des Medicaments eine ungleichmässige, sich steigernde war; es erscheint daher zweckmässiger die einzelnen Reihen von Tag zu Tag vorschreitend zu besprechen. Zunächst fällt auf, dass die Phosphorsäure sowohl als die Schwefelsäure in der ersten Hälfte des Versuches bedeutend grössere Schwankungen in der Ausscheidungsmenge aufweisen, als in der zweiten Hälfte; während die Schwankungsbreite der Phosphorsäure in der ersten Hälfte des Versuches $1,064 = 32\%$, die der Schwefelsäure $1,2777$, ebenfalls 32% beträgt, sinkt dieselbe in der zweiten Hälfte auf $0,1830 = 5\%$, resp. $0,2777 = 8\%$ herab. Ein ähnliches Verhalten fand Klemptner für den Stickstoff. Dementsprechend sind auch die relativen Werthe der Phos-

Tabelle VI. Natr. citric. mit 9,0 beginnend, langsam steigend bis 30,0 pro die.

October.	Eingenommen.	Harmmenge in Cem.	Reaction.	Spec. Gewicht.	Harnsäure.	Stickstoff.	Phosphorsäure als P_2O_5 .	Verhältnisszahl $N : P_2O_5$.	Gesammtsäure als SO_4H_2 .	Verhältnisszahl $N : SO_4H_2$.	Gepaarte Schwefel- säure SO_4H_2 .	Präformirte Schwefel- säure SO_4H_2 .	a) SO_4H_2 . Verhältnisszahl	Salzsäure.	Körpergewicht.	Stuhlgang.
4	9,0 Natr. carbon. u. 1 Fl. Sodaw.	1880	sauer	1021	0,5108	21,96	3,3840	6,48	3,7399	5,11	0,3758	3,3641	8,9	14,6655	71500	2
5	10,0 Natr. carbon. u. 2 Fl. Sodaw.	1600	"	1026	0,6955	22,87	2,7360	8,32	3,7225	6,14	0,4032	3,3193	8,2	12,4813	71400	2
6	11,0 Natr. carbon. u. 3 Fl. Sodaw.	1670	"	1026	0,6064	23,89	3,0285	7,88	3,5561	6,71	0,4062	3,1499	7,7	13,5527	71700	1
7	13,0 Natr. carb.	1726	"	1022	0,5896	20,73	3,4228	6,05	4,6801	4,42	0,3554	4,3247	12,4	11,1551	71200	2
8	15,0 "	1610	schwach alkal.	1025	0,5760	20,88	3,3971	6,11	3,4680	6,02	0,3049	3,1631	10,3	11,6128	71200	1
9	17,0 "	1900	alkal.	1024	0,5772	24,57	3,8000	6,46	3,7218	6,60	0,3638	3,3580	9,2	12,1916	71300	1
10	19,0 "	1800	"	1025	0,5585	22,49	3,3120	6,78	3,4575	6,50	0,3462	3,1113	8,9	12,9091	71400	1
11	20,0 "	2050	"	1023	0,5418	23,78	3,0020	7,92	3,6708	6,47	0,3676	3,3032	8,9	12,2517	71500	1
12	20,0 "	2100	"	1022	0,4295	23,42	3,5490	6,59	3,5223	6,64	0,3324	3,1899	9,5	12,8147	71200	1
13	20,0 "	1790	"	1029	0,3199	22,33	3,4263	6,51	3,7021	6,03	0,3458	3,3563	9,7	13,9633	71100	1
14	23,0 "	1700	"	1028	0,4853	22,01	3,4000	6,47	3,6346	6,05	0,3470	3,2976	9,5	14,8656	71400	1
15	26,0 "	2100	"	1025	0,3759	22,49	3,3810	6,65	3,8000	6,91	0,3986	3,4014	8,7	14,7974	71300	1
16	28,0 "	2040	"	1027	0,4896	22,78	3,3660	6,76	3,5421	6,45	0,3237	3,2184	9,9	13,0852	71000	1
17	30,0 "	1830	"	1023	0,5334	23,17	3,5313	6,56	3,7663	6,15	0,2965	3,4698	11,7	14,3971	70500	1
Mittel pro Tag	21,65	1842	--	1025	0,5205	22,67	3,3383	6,79	3,7131	6,15	0,3548	3,3591	9,5	13,1959	71300	--

*c

phorsäure und Schwefelsäure in der ersten Hälfte des Versuches sehr wechselnd und schwanken zwischen 6,05 und 8,32 für die Phosphorsäure, 4,42—6,71 für die Schwefelsäure, während in der zweiten Hälfte die betreffenden Zahlen 6,47 bis 6,76, resp. 6,03 und 6,91 sind. Diese Zahlen zeigen deutlich, dass unter dem Einfluss des citronensauren Natrons nicht allein die Stickstoffausscheidung ins Schwanken geräth, sondern dass auch die Phosphorsäure und Schwefelsäure ähnliche Schwankungen zeigen. Ferner ist aus ihnen ersichtlich, dass der Körper nach einer gewissen Zeit sich gleichsam an den differenten Einfluss des Medicaments gewöhnt, so dass die Ausscheidungen der Säuren, wie des Stickstoffs, wieder gleichmässig werden, ungefähr so wie in der Norm. Trotzdem Phosphorsäure und Schwefelsäure in dieser Beziehung sich dem Stickstoff analog verhalten, ist ein Parallelismus der beiden Säuren mit den Stickstoffausscheidungen doch nicht wahrnehmbar; an einigen Tagen sieht man allerdings eine gleichzeitige Steigerung der Stickstoffausscheidung und einer der beiden Säuren, es kommt aber auch hier, wie in den früheren Versuchen, das entgegengesetzte Verhalten vor.

Die absolute Menge der Phosphorsäure erscheint an den meisten Tagen ein wenig vermindert, an einzelnen Tagen sogar deutlich vermindert, wie am 5., 6. und 11. October; dagegen übersteigt sie an einigen Tagen auch wieder die Norm, wie am 9., 12. und 17. October; die Mittelzahl ist um $0,1063 = 4\%$ kleiner als in der Normalperiode, ein kaum nennenswerther Unterschied, wenn er auch in dieser Periode grösser ist, als in den früheren. Auch die Mittelzahl der Gesamtschwefelsäure ist ein wenig geringer als in der Norm; diese Ver-

ringerung ist aber auch minim, beträgt $0,1336 = 3\%$; an den meisten Tagen ist die Ausscheidung der Schwefelsäure unter der Norm, übertrifft dieselbe aber an einem Tage in sehr auffallender Weise (d. 17. Oct. — $4,6801 \text{ SO}_4\text{H}_2$ gegen $3,8467$ in der Norm). Der relative Werth der Schwefelsäure ist im Mittel, wie auch der der Phosphorsäure, ein wenig grösser als in der Norm, doch auch nur sehr unbedeutend. Die gepaarten Schwefelsäuren sind vermehrt um $0,0945 = 36\%$. Die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ ist im Mittel auf $9,5$ gesunken, gegen $13,8$ in der Norm.

Die Zahlen für die Salzsäuremengen sind in dieser Tabelle demonstrativ: in den ersten 3 Tagen dieses Versuches schwanken die Salzsäuremengen, vom 4. Tage ab dagegen, sehen wir sie progressiv und entsprechend der gesteigerten Dosirung des Medicaments grösser werden. Allerdings ist die Uebereinstimmung der Salzsäureausscheidungen mit den aufgenommenen Mengen *Natr. citric.* keine absolute, indem z. B. nach Einnahme von $26,0 \text{ Natr. carbonic.}$ (als *Natr. citric.*) $14,7974 \text{ ClH}$ ausgeschieden wurden, während nach $28,0 \text{ Natr. carbon. nor.}$ $13,0852 \text{ ClH}$ im Harn vorhanden waren, im Allgemeinen ist aber die Abhängigkeit der Salzsäureausscheidung von der Quantität des zugeführten Medicaments nicht zu verkennen. Dabei ist die Menge der Salzsäure in diesem Versuche um 10% bis 40% vermehrt, im Mittel um $3,0419 = 30\%$. Die Reaction des Harns war in den ersten vier Tagen dieses Versuches noch sauer und wurde erst am 5. Versuchstage nach Einnahme von $15,0 \text{ Natr. carbonic.}$ (als *Natr. citric.*) alkalisch. Im vorhergehenden Versuch mit citronensaurem Natron (Tab. V) trat die alkalische Reaction sogar erst ein, nachdem schon den zweiten Tag von dem

Salz eine 18,0 Natr. carbonic. entsprechende Menge eingenommen wurde.

Beim Versetzen des Harns mit Säuren, was ich täglich bei der Schwefelsäurebestimmung vorzunehmen hatte, liess sich in diesem Versuch stets eine starke Kohlensäureentwicklung unter Aufbrausen wahrnehmen. Dieselbe trat auch in den vorhergehenden Versuchen mit Natr. citric. auf, wenn auch nicht so stark. Im Versuch mit kohlensaurem Natron trat gleichfalls eine spärliche Kohlensäureentwicklung nach Säurezusatz ein.

Phosphatsedimente bildeten sich, so oft der Harn nicht mehr sauer reagierte.

Am 17. October wurde der Versuch heendet und damit auch die Prüfung unseres Medicaments beschlossen. Es sollte jedoch noch eine etwaige Nachwirkung festgestellt werden. Dazu wurde die Diät noch weitere 6 Tage eingehalten, das Medicament fortgelassen und statt Sodawasser wie in der Normalperiode 850 Ccm. Wasser getrunken. Tabelle VII giebt die Resultate dieser Untersuchung wieder.

Wie ersichtlich ist die Nachwirkung deutlich ausgesprochen. Die Phosphorsäure ist vermindert und zwar ist die Verminderung am dritten Tage deutlicher ausgesprochen; sie beträgt $0,6172 = 18\%$; in Folge dessen ist der relative Werth der Phosphorsäure grösser geworden. Am vierten Tage steigt die Phosphorsäureausscheidung um $0,2018 = 6\%$ über die Norm und bleibt auch an den folgenden beiden Tagen ein wenig — nur ein paar Centigramm — über der Norm.

Auch die Schwefelsäure zeigt in der Nachperiode eine geringe Verminderung, die ebenfalls am 3. Tage am

Tabelle VII. Nachwirkung.

October.	Harmenge in Cem.	Reaction.	Spec. Gewicht.	Harnsäure.	Stickstoff.	Phosphorsäure als P_2O_5 .	Verhältnisszahl $N:P_2O_5$.	Gesammtsäure als SO_4H_2 .	Verhältnisszahl $N:SO_4H_2$.	Geparte Schwefel- säure $b) SO_4H_2$.	Präformirte Schwefel- säure $a) SO_4H_2$.	Verhältnisszahl a/b.	Salzsäure.	Körpergewicht.	Stuhlgang.
18	1870	alkal.	1025	0,5662	24,23	3,1416	7,71	3,5089	6,90	0,2496	3,2593	13,0	14,8503	71000	1
19	1570	sauer	1025	0,6793	22,5	3,1871	7,05	3,5429	6,35	0,2850	3,2579	11,4	14,0016	70650	1
20	1340	"	1029	0,5248	22,35	2,8274	7,90	3,3605	6,65	0,2633	3,0975	11,7	12,1960	70400	1
21	1565	"	1029	—	—	3,6464	—	3,4235	—	0,2542	3,1693	12,1	12,7909	70200	1
Mittel pro Tag	1586	—	1027	0,3901	23,03	3,2001	7,55	3,4590	6,63	0,2630	3,1960	12,0	13,4597	70600	1

Zur Norm zurückgekehrt:

22	1250	1031	1031	—	—	3,472	—	3,6457	—	0,2732	3,5325	13,0	10,5212	70200	1
23	1390	1029	1029	—	—	3,5321	—	3,7269	—	0,2843	3,6426	12,8	10,9304	70400	1

deutlichsten ist und $0,4859 = 12\%$ beträgt; und am vierten Tage ist sie noch unter der Norm, bewegt sich aber hier, wie an den beiden letzten Tagen in der normalen Schwankungsbreite. Die gepaarten Schwefelsäuren sind bereits am nächsten Tage nach der letzten Salzaufnahme zur Norm zurückgekehrt, ebenso die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$.

Die Salzsäureausscheidung ist am 1. und 2. Tage nach der letzten Salzaufnahme noch stark erhöht und nicht kleiner als bei den letzten grossen Gaben Natr. citric.; die Nachwirkung macht sich an ihr auch noch am 3. und 4. Tage in einer vermehrten Ausscheidung geltend, erst am 5. Tage erreicht sie die Norm.

Fassen wir die Resultate dieser Versuche übersichtlich zusammen.

Das Verhalten der Salzsäure beansprucht vor Allem Interesse, es weist die deutlichsten Veränderungen auf. Um dasselbe anschaulicher zu machen stelle ich die Mittelzahlen der Salzsäureausscheidung der einzelnen Versuchsreihen zusammen:

	ClH	Abweichung von der Norm
I. Normalperiode	10,1549	
II. Versuchsreihe	10,4345	+ 0,2796
III. "	9,4488	- 0,7061
IV. "	10,4539	+ 0,2990
V. "	12,0632	+ 1,9083
VI. "	13,1959	+ 3,0410
VII. "	13,4597	+ 3,3048

Während in der II. und IV. Versuchsreihe nur eine geringe Steigerung der Salzsäureausscheidung vorliegt, im III. Versuch dieselbe sogar vermindert ist, sehen wir sie im V. und VI. Versuch und in der Nachperiode (VII.)- vermehrt und zwar entsprechend der sich steigernden Do

sis der Medicamente im VI. Versuch stärker als im V., und in diesem stärker als im IV. Die Abhängigkeit der Steigerung der Chlorausscheidung von der Dosis der Medicamente kommt im dritten Versuch mit *Natr. citric.* (cf. Tab. VI.) besonders deutlich zum Ausdruck.

Die geringe Steigerung der Chlorausscheidung im Versuch mit Sodawasser ist, wie gesagt, schon durch den Kochsalzgehalt desselben erklärlich und braucht daher nicht auf einen Einfluss des *Natr. bicarbonic.* des Sodawassers bezogen zu werden.

Sehr auffallend ist die Verminderung der Chlorausscheidung im darauffolgenden Versuch mit Sodawasser und *Natr. carbonic.* Die schwere Resorbirbarkeit dieses Salzes, die allgemein angenommen wird und von Jaworski¹⁾, wenigstens für die Magenresorption, auch experimentell festgestellt worden ist, kann die Erscheinung nicht erklären; selbst bei der Annahme, dass gar nichts davon resorbirt wurde, konnte man doch dieselbe Chlormenge erwarten wie im Versuch mit Sodawasser allein. Es ist aber offenbar kohlensaures Natron als solches resorbirt worden, was allerdings aus meinen Untersuchungen nicht entschieden werden kann, wohl aber aus dem Verhalten der Basen hervorgeht, denn Beckmann fand in diesem Versuch eine vermehrte Kaliumausscheidung und eine Verminderung des Ammoniaks, Erscheinungen, die in den Versuchen mit citronensaurem Natron ebenfalls beobachtet wurden und nur auf den Einfluss dieses Salzes zurückgeführt werden konnten.

Die Natronausscheidung fand Beckmann in die-

1) Jaworski: Versuche über die relative Resorption der Mittelsalze im menschlichen Magen. Zeitschr. f. Biolog. Bd. XIX. p. 497.

sem Versuch um 0,1 geringer als im Versuch mit Sodawasser, dabei aber um 0,592 höher als im Normalversuch; die Chlorausscheidung war dagegen um 0,9 geringer als im Sodawasserversuch und um 0,7 geringer als in der Normalperiode. Dieser auffallende Unterschied zwischen Chlor- und Natron-Ausscheidung beweist, dass in diesem Versuch weniger Chlornatrium ausgeschieden worden ist als in der Norm und dass die Mehrausscheidung des Natrons auf kohlen-saures, vielleicht zum Theil auch phosphor-saures Natron zu beziehen ist, weil mehr Dinatriumphosphat im Harn vorhanden sein konnte, jedoch ohne dass er neutral wurde. Die Verminderung der Chlorausscheidung kann nur dadurch bedingt sein, dass das Chlornatrium der Nahrung und des Sodawassers unter dem Einfluss des kohlen-sauren Natrons entweder weniger resorbirt oder im Körper aufgespeichert wurde. Aus vorliegenden Untersuchungen lässt sich nicht entscheiden, welche von beiden Möglichkeiten den Thatsachen entspricht. Dass eine Aufspeicherung von Chlornatrium im Organismus stattfinden kann, ist seit den Untersuchungen von Kaupp¹⁾ und Voit²⁾ bekannt; allerdings treffen die von den genannten Forschern als Hauptbedingungen für die Aufspeicherung angegebenen Momente, nämlich vorausgegangener Kochsalzmangel oder Zufuhr grosser Mengen desselben, für unsern Fall nicht zu.

Im Gegensatz zu diesem Versuch sehen wir nach Zufuhr von citronensaurem Natron die Chlorausscheidung

1) Kaupp: Untersuchungen über die Abhängigkeit des Kochsalzgehaltes des Urins von der Kochsalzmenge der Nahrung. Arch. f. phys. Heilkunde XIV. 1858. p. 385.

2) Voit: Untersuchungen über den Einfluss des Kochsalzes etc. auf den Stoffwechsel. München 1860.

sich steigern und zwar um so mehr, je höher das Salz dosirt wurde. Dieser Gegensatz beweist, dass kohlensaures und citronensaures Natron in ihrer Wirkung nicht identisch sein können, wenn letzteres auch, sei es bereits im Darm, oder im Blut in kohlensaures Natron übergeführt wird. Nach Bunge's Untersuchungen scheint dieser Uebergang kein vollkommener zu sein, denn er konnte nach Einnahme von citronensaurem Natron und Kali im Harn stets Citronensäure nachweisen. Buchheim (l. c.) dagegen gelang dieser Nachweis niemals, weder nach Einnahme von citronensauren Salzen, noch nach Einnahme von freier Citronensäure, trotz ausgedehnter Versuche und Anwendung grosser Gaben. Es ist sehr bedauerlich, dass bei vorliegenden Versuchen versäumt wurde den Harn auf Citronensäure zu prüfen, obschon eine solche Prüfung nicht zur speciellen Aufgabe dieser Arbeit gehört.

Wie die Steigerung der Chlorausscheidung zu Stande gekommen, kann nach meinen Untersuchungen allein nicht beurtheilt werden und muss dazu das Verhalten der Basen in Betracht gezogen werden, an die gebunden das Chlor im Organismus vorkommt, also hauptsächlich das Verhalten des Natron, zum Theil des Kali. Beckmann fand, dass beide nach Einnahme von citronensaurem Natron vermehrt ausgeschieden wurden und konnte nachweisen, dass eine Entziehung von Natron und Kali aus dem Körper stattfand. Durch einen Vergleich der Basen und Säuren, den ich weiter unten wiedergebe, überzeugt man sich, dass die vermehrte Chlorausscheidung durchaus parallel geht der Natron- und Kaliausscheidung, jedoch so, dass das Natron immer und an einzelnen Tagen ein beträchtliches Ueberwiegen über das Chlor zeigt. Dar-

aus folgt, dass das Natron als Chlornatrium dem Körper entzogen worden ist, dass somit die Ursache für die Chlor- und Natronentziehung dieselbe ist. Beckmann hat jenen Vergleich dazu verwerthet, um eine Möglichkeit für das Zustandekommen der Chlornatrium- und Chlorkaliumentziehung zu erklären. Da ich eine andere Erklärung für die Chlorentziehung nicht kenne, begnüge ich mich damit Beckmann's Erklärungsversuch hier kurz anzuführen. Es hat nämlich Bunge (l. c.) im Gegensatz zu diesen Untersuchungen und zu seinen Versuchen mit citronensaurem Kali, keine vermehrte Chlorausscheidung nach Einnahme von citronensaurem Natron gefunden und daher die Kochsalzentziehung im vorhergehenden Versuch mit citronensaurem Kali auf eine chemische Umsetzung des eingeführten Kalisalzes mit den Natronsalzen des Blutes bezogen, dagegen die Möglichkeit einer mechanischen Kochsalzentziehung zurückgewiesen, weil eine solche auch durch andere Salze, z. B. durch alle Natronsalze, bedingt werden müsste, nach seinen Untersuchungen aber nicht eintrat. Da nach unseren ausgedehnten Versuchen an einer Kochsalzentziehung durch citronensaures Natron nicht zu zweifeln ist, so tritt der Gedanke, dass das citronensaure Natron diese Entziehung durch mechanisches Mitsichfortreissen bedingen konnte, in seine Rechte. Dagegen kann hier an eine chemische Umsetzung wohl nicht gedacht werden.

Selbstredend ist hiermit nur eine Möglichkeit für das Zustandekommen der Chlorentziehung in Erwägung gezogen worden; eine sichere Erklärung lässt sich aus den gefundenen Thatsachen nicht geben.

Interessant ist die in der Nachperiode (VII) beobachtete vermehrte Chlorausscheidung, die allmählig gerin-

ger wurde und erst am fünften Tage nach der letzten Salzaufnahme bis zur Norm gesunken war. Da bereits im vorhergehenden Versuch eine Kochsalzentziehung bestand (cf. Beckmann p. 55), so kann die vermehrte Chlorausscheidung der Nachperiode nicht durch eine vorausgegangene Aufspeicherung von Chloriden bedingt sein, da ferner die gesteigerte Natronausscheidung im vorhergehenden Versuch verhältnissmässig wenig die vermehrte Chlorausscheidung überwog, so muss sie zum grössten Theil auf Chlornatrium bezogen werden. Desshalb liegt die Annahme nahe, dass nur ein Theil des aufgenommenen Natrons schnell ausgeschieden wurde, während ein anderer im Körper zurückblieb. Dieses aufgespeicherte Natron kann dann nach dem Aussetzen des Medicaments allmählich ausgeschieden worden sein und die Kochsalzentziehung der Nachperiode bedingt haben.

Phosphorsäure und Schwefelsäure zeigten in allen Versuchen ein analoges Verhalten, ihre Ausscheidungsmenge wies unter dem Einfluss von kohlensaurem und citronensaurem Natron keine deutliche Aenderung auf.

Die Mittelwerthe der Phosphorsäureausscheidung der einzelnen Versuchsreihen waren folgende:

I. Normalperiode	3,4446	P_2O_5
II. Sodawasserversuch	3,4635	„
III. Natr. carbonic.	3,3632	„
IV. Natr. citric. (9,0)	3,3911	„
V. „ (18,0)	3,7036	„
VI. „ (9,0—30,0)	3,3383	„
VII. Nachperiode	3,2001	„

Es ist demnach im Versuch mit Natr. carbonic. eine geringe Verminderung der Phosphorsäure um 0,09, im

Versuch mit Natr. citric. entsprechend 9,0 Natr. carbonic. eine Verminderung von 0,05, mit Natr. citric. entsprechend 9,0—30,0 Natr. carbonic. — eine Verminderung um 0,1 und schliesslich in der Nachperiode eine Verminderung um 0,2 beobachtet worden. Dagegen ist im Versuch mit Sodawasser die Phosphorsäure-Ausscheidung garnicht geändert, da die Vermehrung um 0,02 kaum im Betracht kommen kann, und im zweiten Versuch (Tab. IV) mit Natr. citric. entsprechend 18,0 Natr. carbon. sogar um 0,25 vermehrt. Die Aenderungen sind also nicht constant und zum Theil im entgegengesetzten Sinne, dabei immer sehr klein. Es scheint daher weder kohlensaures noch citronensaures Natron einen wesentlichen Einfluss auf die absolute Menge der Phosphorsäureausscheidung auszuüben. Auch Bunge (l. c.) hat durch citronensaures Natron keinen Einfluss auf die Phosphorsäure beobachtet, wohl aber durch citronensaures Kali eine auffallende Verminderung der Phosphorsäure gefunden. Taniguti dagegen hat am Hunde eine deutliche Steigerung der Phosphorsäure nach Eingabe von Natr. acetic. constatirt. Es ist nun auffallend dass Clare (l. c.) nach Einnahme von Natr. acet. eine Steigerung der Schwefelsäureausscheidung fand, obschon dieselbe sehr gering war und er sie daher garnicht einmal als eine Aenderung der Schwefelsäureausscheidung anerkennen will; hingegen fand er nach Einnahme von Natr. bicarbonic. eine unbedeutende Verminderung der Schwefelsäure, doch wieder so gering, dass er einen Einfluss des Mittels zurückweist. Wie bereits erwähnt, hat Mayer gefunden, dass das essigsaure Natron im Gegensatz zum kohlensauren die Stickstoffausscheidung herabsetzt. Es erscheint daher möglich, dass der Gegensatz in welchem der Befund von Taniguti zu

dem meinigen steht, nicht allein darauf zu beziehen ist, dass er am Hunde experimentirte, sondern auch darauf, dass er essigsäures Natron anwandte, während in diesen Versuchen kohlensäures und citronensäures benutze wurde.

Dass Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Urin erwies sich schon während des Stickstoffgleichgewichts als keineswegs constant, was durch die etwa 9% betragenden Schwankungen in der Phosphorsäureausscheidung bedingt wurde. Während der Salzzufuhr liess sich noch weniger Uebereinstimmung in der Stickstoff- und Phosphorsäure-Ausscheidung wahrnehmen; sie beschränkte sich darauf, dass die Schwankungen in der Phosphorsäureausscheidung stärker werden und 30% erreichten, daher eine gewisse Analogie mit den Schwankungen der Stickstoffzahlen darboten. Dabei fiel aber nicht selten eine Steigerung des Stickstoffs mit einer Verminderung der Phosphorsäure zusammen, und umgekehrt. In Folge dessen weisen die für den relativen Werth der Phosphorsäure berechneten Zahlen grosse Unterschiede auf; die Mittelwerthe dieser Zahlen dagegen weichen von der Norm nur ganz unbedeutend ab.

Die Schwefelsäure zeigt im Allgemeinen ein ganz ähnliches Verhalten wie die Phosphorsäure. Wenn wir die Mittelwerthe derselben in den einzelnen Versuchsreihen überblicken, so ergiebt sich auch hier eine ganz geringe Verminderung, so dass ein Einfluss der Salzzufuhr nicht vorzuliegen scheint.

I. Normalperiode	3,8467	SO ₄ , H ₂
II. Sodawasserversuch	3,8393	"
III. Natr. carbonic.	3,4812	"
IV. Natr. citric. (9,0)	3,8224	"
V. " (18,0)	3,8391	"
VI. " (9,0—30,0)	3,7131	"
VII. Nachperiode	3,4590	"

Wie ersichtlich, ist nur im Versuch mit Natr. carbonic. (IV) und in der Nachperiode (VII) eine kleine Verminderung der Schwefelsäure um 0,3, c. 9% zu constatiren, während in allen übrigen Versuchen die Zahlen fast dieselben sind wie in der Normalperiode. Ich kann daher die Ansicht von Cl a r e, dass kohlensaures Natron keinen Einfluss auf die Ausscheidung der Schwefelsäure ausübt bestätigen und füge hinzu, dass citronensaures Natron sich ebenso verhält.

Ein Parallelgehen der Schwefelsäureausscheidung mit der Stickstoffausscheidung war weder in der Normalperiode, noch nach Einnahme des Salzes wahrnehmbar und zeigte sich auch hier nur soweit eine Uebereinstimmung, als die Schwankungen in der Stickstoffscheidung ein Spiegelbild fanden in ähnlichen Schwankungen der Schwefelsäureausscheidung; jedoch fielen die Steigerungen und Verminderungen der Schwefelsäure nicht mit den des Stickstoffs zusammen. Die Zahlen für den relativen Werth der Schwefelsäure schwankten in Folge dessen auch, zeigten jedoch im Mittel keine wesentliche Aenderung.

Die gepaarten Schwefelsäuren blieben im Versuch mit Sodawasser und Natr. carb. unbeeinflusst oder waren doch nur in ganz unbedeutender Weise vermehrt. Dagegen wurde diese Vermehrung in den Versuchen mit citronensaurem Natron deutlicher, dem zu Folge die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ = präformirte Schwefelsäure : gepaarte Schwefelsäuren, kleiner; hier betrug die Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren ca. 30—40%. Sie bestand nur während der Salzzufuhr und verschwand gleich nach dem Aussetzen des Medicaments, so dass schon am ersten Tage der Nachperiode die gepaarten Schwefelsäuren in derselben Menge ausgeschieden wurden wie

in der Normalperiode. Indessen ist hervorzuheben, dass selbst die stärkste Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren in diesen Versuchen, so wie die deutlichste Verminderung der Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$, die für den gesunden Menschen geltende Norm nicht überschritt. Die stärkste Steigerung betrug 0,3548 (V und VI), die niedrigste Verhältnisszahl war 9,5 (VI). Beim gesunden Menschen kann diese Verhältnisszahl zwischen 6 und 15 schwanken, dementsprechend auch die Menge der gepaarten Schwefelsäuren. Es ist also nur die Constanz der Aenderung und der Umstand, dass dieselbe mit steigender Dosis deutlicher wurde, die das Recht giebt, eine vermehrte Ausscheidung der gepaarten Schwefelsäuren anzunehmen. Der Grund für diese Erscheinung ergiebt sich unschwer. Wie Baumann ¹⁾ nachgewiesen, entstehen die gepaarten Schwefelsäuren des Harns durch die Fäulnissprocesse im Darm; durch möglichste Entleerung und Desinfection des Darms mit Calomel konnten die gepaarten Schwefelsäuren im Harn zum Schwinden gebracht werden. Da nun durch Einführen von Alkalien in den Magen seine Salzsäure neutralisirt und die desinficirende Wirkung derselben gehindert oder aufgehoben wird, da ferner im Allgemeinen die Fäulnissvorgänge durch vermehrte alkalische Reaction begünstigt werden, so erscheint es erklärlich, dass in diesen Versuchen eine vermehrte Ausscheidung der gepaarten Schwefelsäuren zu Stande kam.

Nach Abschluss meiner Untersuchungen wurde mir die Arbeit von Kast ²⁾ zugänglich, die zu denselben Re-

1) Baumann: Die aromatischen Verbindungen im Harn und die Darmfäulniss. Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. X. p. 123. 1886.

2) Kast: Ueber die antisept. Leistung. des Magensaftes. Festschrift zur Eröffn. des Neuen Hamburg. Krankenhauses 1889.

sultaten geführt hat, wie die meinige in Bezug auf die gepaarten Schwefelsäuren.

K a s t untersuchte in vier Versuchsreihen an Menschen zuerst unter gewöhnlichen Ernährungsbedingungen, darauf nach Eingabe von Calciumcarbonat (bis 30,0) und Natriumbicarbonat (bis 15,0) die gepaarten Schwefelsäuren im Harn und fand dieselben beträchtlich vermehrt, die Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$ verringert; er hat damit „am Beispiel der Fäulnisbakterien nachgewiesen, dass die Beziehungen der Wirkung des Magensaftes, speciell der Production von Salzsäure zu dem Eindringen bezw. der Thätigkeit der Bacterien im Darmkanal sich erkennen und sogar ziffermässig feststellen lassen.“ Zugleich bildet der Befund von K a s t, wie auch der meinige, eine Stütze für die von B u n g e ¹⁾ mit besonderer Wärme vertretene Ansicht, dass die Hauptbedeutung des Magensaftes in seiner antiseptischen Wirkung zu suchen sei.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch W a s b u t z k i ²⁾, wenn auch auf etwas anderem Wege; derselbe bestimmte bei einer Anzahl von Patienten mit verschiedenen Erkrankungen des Magens die gepaarten Schwefelsäuren des Harns und ermittelte ihr Verhältniss zu der gesammten Schwefelsäure. Er fand in den meisten Fällen von Magenkrankungen mit fehlender oder herabgesetzter Salzsäurereaction eine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren und Verkleinerung der Verhältnisszahl $\frac{a}{b}$; umgekehrt fand er in einigen Fällen von intensiver Salzsäure-

1) Lehrbuch der physiolog. und patholog. Chemie. 1889.

2) M. W a s b u t z k i, Ueber den Einfluss der Magengährung auf die Fäulnisvorgänge im Darmkanal. Arch. für exper. Patholog. und Pharmacolog. Bd. XXVI. H. 1 u. 2. 1889.

reaction (*Hypersecretio acida*) eine Verminderung der gepaarten Schwefelsäuren.

Das Verhalten der sogenannten „freien Säure“ des Harns war in diesen Versuchen in sofern übereinstimmend mit den bisherigen Erfahrungen, als die Reaction des Harns durch das citronensaure Natron schliesslich alkalisch wurde. Doch trat das hier auffälliger Weise erst nach sehr grossen Gaben ein; so wurde zuerst alkalische Harnreaction nach 18,0 *Natr. carbonic.* mit der entsprechenden Menge *Acid. citric.* beobachtet und im letzten Versuch (VI) trat die alkalische Reaction erst nach 15,0 *Natr. carbonic.* mit der entsprechenden Menge Citronensäure ein. Es ist freilich hervorzuheben, dass es sich um die Reaction der 24stündigen Harnmenge handelt, und dass die einzelnen Harnportionen verschieden reagirten, indem der Morgenharn grössten Theils sauer war und erst nach den grossen Gaben alkalisch wurde, während der am Tage entleerte Harn früher alkalisch war, weil das Salz nur am Tage genommen wurde. Immerhin ist es auffallend, dass so grosse Mengen von dem Medicament nöthig waren, um den Harn dauernd alkalisch zu machen. Quincke¹⁾ giebt beispielsweise an, dass man mit 1,0 *Natr. carbonic.* den Harn in den nächsten Stunden nach der Einnahme mit Sicherheit alkalisch machen könne. Danach darf man erwarten, dass die zehnfache Menge genügen müsste, um die 24stündige Harnmenge alkalisch zu machen, zumal wenn sie in gleichmässiger Vertheilung am Tage genommen wird. Statt dessen sehen wir im letzten Versuch erst nach 15,0 *Natr. carbonic.* alkalische

1) H. Quincke: Ueber einige Bedingungen der alkalischen Reaction des Harns. *Zeitschr. f. klin. Med.* Bd. VII. p. 23. 1884.

Reaction auftreten. Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass viele Menschen schon bei einer Mineralwassercur, bei der sie nicht annähernd so viel Alkalien einnehmen, alkalischen Harn bekommen. Es scheint sich demnach hier um individuelle Verhältnisse zu handeln, ein anderer Grund für diese Unterschiede lässt sich nicht angeben.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchungen wiedergegeben, möchte ich dieselben zum Schluss noch mit den Befunden von Beckmann vergleichen, indem ich das Verhältniss der Basen zu den Säuren im Harn für alle von uns angestellten Versuche ermittele. Dieser Vergleich soll einmal Einblick schaffen in das Verhältniss der Summen sämmtlicher Basen und Säuren zu einander und in das Verhältniss der Chlorausscheidung zu derjenigen des Natrons im normalen Harn, sodann aber untersuchen, welche Aenderungen in diesen Verhältnissen nach der Alkalizufuhr eintreten. Schliesslich wird in dieser Weise eine gute Controlle der betreffenden Untersuchungsergebnisse erzielt.

In seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie p. 311 theilt Bunge zwei Harnanalysen mit, welche alle wichtigeren Harnbestandtheile umfassen und aus denen er das Aequivalent der starken Säuren und Basen berechnet; er bemerkt dazu, dass in der physiologischen Literatur sich sonst keine Harnanalyse finde, bei welcher alle wichtigeren Bestandtheile in demselben Harn bestimmt wurden. Dem ist jedoch nicht so, da schon vor längerer Zeit G a e t h g e n s ¹⁾ bei Gelegenheit seiner Versuche über Ammoniakausscheidung nach Säurezufuhr derartige Analysen am Hundeharn angestellt hat. In neue-

1) C. G a e t h g e n s: Ueber Ammoniak-Ausscheidung. Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. IV, p. 35.

rer Zeit und früher als Bunge hat Stadelmann¹⁾ im normalen Menschenharn und im Harn eines Diabetikers sämtliche wichtigeren Bestandtheile bestimmt. Dieselben Autoren haben auch das Aequivalent der Säuren und Basen für die betreffenden Harne aus ihren Zahlen berechnet. Es ist demnach die Berechnung des Aequivalents sämtlicher Säuren und Basen im Harn bisher drei Mal vorgenommen worden, davon einmal am Hundeharn, jedoch kein Mal in befriedigender Weise. Bunge's Berechnung ist nicht vollständig, weil sie von den Säuren nur die Salzsäure und Schwefelsäure betrifft, die sich allein als hinreichend erwiesen sämtliche Basen des Harns zu binden, so dass die Phosphorsäure und Harnsäure ganz frei ausgehen müssten. Ich sehe daher von dieser Berechnung ab und wende mich zu der von Gaethgens. Diese leidet an andern Mängeln, die sich auch in der Berechnung von Stadelmann wiederfinden, weil letzterer die Berechnung von Gaethgens übernommen hat.

Herr Dr. Stadelmann war so gütig, mich auf die in seiner und der Gaethgens'schen Rechnung vorhandenen Fehler aufmerksam zu machen.

Da der Plan der Berechnung von Gaethgens einwurfsfrei ist und ich ihn daher befolgen will, die Fehler aber lediglich in der chemischen Rechnung liegen, citire ich die betreffende Stelle aus Gaethgens' Arbeit wörtlich und gebe als Beispiel eine seiner Tabellen wieder, um so dann an der Hand dieses Citates eine Berichtigung vorzunehmen. Es heisst l. c. p. 42: „Zu dem Zweck (sc. zur

1) E. Stadelmann: Ueber die Ursachen der pathologischen Ammoniakausscheidung beim Diabetes mellitus und des Coma diabeticum. Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakolog. Bd. XVI, p. 419.

Ermittelung des Verhältnisses der Basen zu den gleichzeitig im Harn bestimmten Säuren) sollen für die hier in Betracht kommenden Tage sämtliche Säuren in ihr Natrium-Aequivalent umgerechnet und die hiebei erhaltene Summe mit derjenigen verglichen werden, die alle im Harn bestimmten Basen gleichfalls in ihrem Natrium-Aequivalente ausdrückt. Die Werthe „Harnsäure + Kynurensäure“ werden dabei mit dem Natrium-Aequivalent der Harnsäure (im Harn in Form des Dinatriumurats angenommen) in Rechnung gesetzt werden; für die aus den Sulfaten des Harns gewonnene Schwefelsäure wird eine dem Dinatriumsulfat entsprechende Natrium-Menge, für die aus den gepaarten Verbindungen erhaltene die dem primären Natriumsulfat zukommende Quantität berechnet werden. Der Umrechnung der gefundenen Phosphorsäure-Menge in ihr Natrium-Aequivalent liegt die Annahme zu Grunde, dass im Harn nur Mononatriumphosphat vorkommt, obwohl an einzelnen Tagen neben diesem, allem Anschein nach, auch Dinatriumphosphat ausgeschieden worden ist.

So ergeben sich im II. Versuch für den 6. Versuchstag (letzter Normaltag) :

0,120 Harnsäure	beanspr.	0,0329 Na	0,1984 Na	entspr.	0,1984 Na
0,484 a. Schwefelsäure ¹⁾	"	0,2780 "	1,2871 K	"	0,7591 "
0,251 b. "	"	0,0721 "	0,0101 Ca	"	0,0058 "
1,748 Phosphorsäure	"	0,2831 "	0,0279 Mg	"	0,0267 "
0,262 Salzsäure	"	0,1653 "	0,4398 NH ₃	"	0,6541 "
Säureäquivalent: 0,8314 Na			Basenäquivalent 1,6441 Na		

1) in Form von Sulfaten

2) in gepaarten Verbindungen.

Unter gewöhnlichen Ernährungsbedingungen findet sich also hier ein beträchtlicher Ueberschuss zu Gunsten der basischen Bestandtheile, der noch grösser ausfallen müsste,

falls auch der Kreatinin-Gehalt des Harns mit veranschlagt und der Antheil an Kynurensäure in dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage mit dem Natrium-Aequivalente jener in Rechnung gebracht werden könnte. Es wird daher der Phosphorsäure ein grösserer Basen-Antheil, als in ihrem sauren Salz enthalten ist, zuzutheilen sein, auch die amphotere Reaction des Harns (am 6. Tage) spricht für die Wahrscheinlichkeit, dass wenigstens ein Theil Phosphorsäure in Form der neutralen Verbindung ausgeschieden wurde. Aber selbst unter der Voraussetzung, dass die ganze Phosphorsäure-Menge als Dinatriumphosphat im Harn enthalten war, erhöht sich das Säuren-Aequivalent nur auf 1,1145; bei der Annahme von Trinatriumphosphat berechnet es sich zu 1,3976.“

In der wiedergegebenen Tabelle von Gaethgens vermisst man zunächst in der Säure-Reihe die chemischen Zeichen; aus den übrigen Tabellen der Gaethgens'schen Arbeit lässt sich jedoch ersehen, mit welchen Formeln die Säuren in Rechnung gebracht worden sind: Schwefelsäure als SO_3 , Phosphorsäure als P_2O_5 ; die Harnsäure ist auch in den übrigen Tabellen kurzweg mit Ur bezeichnet worden, aus der aequivalenten Natrium-Menge ergibt sich aber, dass die Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ in Rechnung gebracht worden ist.

Diese Formeln sind alle nicht richtig gewählt, denn sie entsprechen nicht den im Harn vorkommenden Salzen dieser Säuren. Daher müssen nicht die Anhydride, sondern die Hydrate auf Natrium umgerechnet werden, es müssen überhaupt die Formeln gewählt werden, welche in den Formeln der betreffenden im Harn enthaltenen Salze gegeben sind. Das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 enthält 2 Atome P, dass im phosphorsauren Natron ent-

haltene Hydrat dagegen nur ein Atom — PO_4H_3 ; es muss daher das Anhydrid auf das Hydrat umgerechnet, und dann erst das Na-Aequivalent berechnet werden, wobei weiter in Betracht kommt, ob es sich um das Mono-, Di-, oder Tri-Natriumphosphat handelt, die sich nicht allein durch den Mehrgehalt von je einem Atom Na, sondern auch durch den Mindergehalt von je einem Atom H unterscheiden, was bei einer genauen Berechnung nicht ausser Acht gelassen werden kann, wenn schon der Unterschied nur minim ist und dadurch nur dem Princip Genüge geleistet wird. Ebenso muss die Schwefelsäure als SO_4 berechnet werden, nicht als SO_3 , denn die Formel für das Natriumsulfat ist ja SO_4Na_2 . Für die gepaarten Schwefelsäuren kommt die Formel SO_4H in Betracht, weil die Schwefelsäure hier nur mit einer Valenz an Na gebunden ist. Die Harnsäure muss als $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$ in Rechnung gebracht werden, wenn sie als Dinatriumurat im Harn vorhanden war, als $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$ bei der Annahme des Mononatriumurats. Auch die Salzsäure muss auf Cl und dann auf Na umgerechnet werden, denn ihr H-Atom ist ja in den Chloriden nicht enthalten.

Nicht minder wesentliche Verstösse gegen die chemische Rechnung enthalten die Gaethgens'schen Tabellen in der Reihe der Basen. Gaethgens hat nämlich die Basicität der Säuren wohl in Betracht gezogen, dagegen die Werthigkeit der Basen vollkommen unberücksichtigt gelassen. Dadurch sind die Zahlen für die Natrium-Aequivalente des Mg und Ca um die Hälfte zu klein ausgefallen, denn diese beiden Elemente sind bekanntlich zweiwerthig und müssen daher 2 Na gleichgesetzt werden. Schliesslich ist das Ammoniak als solches berechnet worden, während es als Ammonium berechnet

werden muss, weil es nur als NH_4 mit Säuren zu Salzen zusammentritt.

In dieser Weise habe ich die vorhin angeführte Tabelle von Gaethgens umgerechnet und gebe sie hier wieder:

Harnsäure = $0,1186 \text{ C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$ bea. $0,0329 \text{ Na}$	$0,1984 \text{ Na}$	entspr.	$0,1984 \text{ N}$
$\text{I}_4\text{N}_4\text{O}_3$)			
a. $\text{SO}_3 = 0,5808$ a. SO_4	" $0,2783$ "	$1,2871 \text{ K}$	" $0,7571$ "
b. $\text{SO}_3 = 0,3012$ b. SO_4	" $0,0721$ "	$0,0101 \text{ Ca}$	" $0,0116$ "
$\text{P}_2\text{O}_5 = 2,3881$ PO_4H_2	" $0,5662$ "	$0,0279 \text{ Mg}$	" $0,0535$ "
$\text{ClH} = 0,2548$ Cl	" $0,1650$ "	$0,4398 \text{ NH}_3 = 0,4657 \text{ NH}_4$	" $0,5841$ "
Summe des Säurenäquivalents = $1,1135 \text{ Na}$	Summe des Basenäquivalents = $1,6047 \text{ N}$		
			$1,1135$ "
			+ $0,4912 \text{ N}$

Während Gaethgens das Natrium-Aequivalent sämmtlicher Basen in dem von ihm untersuchten Hundeharn doppelt so gross fand als dasjenige der Säuren, lässt sich nach dieser Rechnung nur ein Ueberwiegen von $0,4912$ zu Gunsten der Basen finden und dieses dürfte auch nur scheinbar sein, denn die Phosphorsäure ist insofern nicht richtig berechnet, als sie für einen Harn mit amphoterer Reaction als Mononatriumphosphat berechnet wurde. Gaethgens spricht sich selbst für die Wahrscheinlichkeit aus, dass wenigstens ein Theil der Phosphorsäure bei amphoterer Reaction des Harns als Dinatriumphosphat vorhanden war. Ott¹⁾ hat nun nachgewiesen, dass im sauren Harn des Menschen durchschnittlich $0,6$ der gesammten Phosphorsäure als Mononatriumphosphat, $0,4$ als Dinatriumphosphat enthalten ist; nur

1) A. Ott: Ueber einige die Phosphate des Harns betreffende Verhältnisse. Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. X.

in ganz vereinzeltten Fällen fand er nur Mononatriumphosphat.

Daraus darf wohl geschlossen werden, das im Harn mit amphoterer Reaction nicht nur ein Theil, sondern der grössere Theil der Phosphorsäure als Dinatriumphosphat enthalten ist. Man wird daher der Wahrheit näher kommen, wenn man für diesen Fall die Phosphorsäure als Dinatriumphosphat berechnet; man erhält dann für ihr Natriumaequivalent die Zahl 1,1326, wodurch sich die Summe des Säurenaequivalents auf 1,6809 erhöht, so dass nunmehr ein ganz geringes Ueberwiegen von 0,0762 zu Gunsten der Säuren eintritt, eine so kleine Zahl, dass sie unberücksichtigt gelassen und unvermeidlichen Fehlern bei der Analyse zugeschrieben werden könnte. Indessen darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass in der Reihe der Basen das Kreatinin nicht berücksichtigt worden ist. Ferner konnte ein Theil der Phosphorsäure als Mononatriumphosphat vorhanden sein und schliesslich ist die Summe des Säurenaequivalents auch dadurch zu gross, dass die Kynurensäure nicht besonders auf Natrium umgerechnet werden konnte, sondern mit der Harnsäure als solche veranschlagt wurde. Daraus geht hervor, dass in diesem von Gaethgens untersuchten Hundeharn die Summen der Säuren- und Basenaequivalente sich annähernd decken oder dass vielleicht die Basen in ganz geringem Maasse überwiegen.

Auf Herrn Dr. Stadelmann's Wunsch gebe ich die in seiner bereits citirten Arbeit enthaltenen Tabellen über die Aequivalentverhältnisse der Säuren und Basen im diabetischen und normalen Harn wieder, nachdem ich sie in derselben Weise umgerechnet, wie die Tabelle von Gaethgens.

Die Reihenfolge und Bezeichnung der Tabellen ist dieselbe wie in der gedachten Arbeit. Es folgen zunächst die Verhältnisse der Säuren und Basen im diabetischen Harn; das Nähere über den betreffenden Patienten und die Versuchsanordnung ist a. a. O. einzusehen.

Ich schicke voraus, dass die Phosphorsäure als Mononatriumphosphat in Rechnung gebracht wird, weil der Urin an den hier in Betracht kommenden Tagen stark sauer reagierte; bei dem Vergleich der Summen der Basen und Säuren wird jedenfalls eine Correctur nöthig sein, weil aller Wahrscheinlichkeit nach ein gewisser Theil der Phosphorsäure, wenn auch der kleinere, als Dinatriumphosphat im Harn enthalten gewesen sein muss. Leider ist es nicht möglich mit Bestimmtheit zu sagen, wie gross derselbe war, auch lassen sich die von Ott ermittelten Durchschnittswerthe nicht ohne Weiteres hier anwenden, weil dieselben nur für den normalen Harn gelten und auch da nur ein aproximatives Urtheil über den Sättigungsgrad der Phosphorsäure im concreten Falle ermöglichen. Es bleibt also nur übrig den Mittelweg einzuschlagen, in der Voraussetzung so der Wahrheit am nächsten zu kommen; ich berechne daher die Phosphorsäure als Mononatriumphosphat und rechne zur Summe des Säureäquivalents die Hälfte von dem gefundenen Natriumäquivalent der Phosphorsäure hinzu, so dass die Hälfte der gesammten Phosphorsäuremenge als Dinatriumphosphat berechnet wird. Dadurch dürfte dem Vorwurf begegnet sein, dass die Summe des Säureäquivalents zu klein, und deshalb die des Basenäquivalents zu gross geworden sei.

Die Harnsäure berechne ich als Mononatriumurat, ebenfalls weil der Harn sauer reagierte.

Erster Versuchstag den 22. XI. Tabelle XIII.

S ä u r e n :

B a s e n :

4,569 a) $\text{SO}_3=5,4828$ a) SO_4	beanspr. 2,6273 Na	0,4674 $\text{CaO}=0,3339$ Ca	entspr. 0,8
0,657 b) $\text{SO}_3=0,7884$ b) SO_4	" 0,1889 "	0,7992 $\text{MgO}=0,4795$ Mg	" 0,8
5,888 $\text{P}_2\text{O}_5=8,0442$ PO_4H_2	" 1,9073 "	9,0408 Na	" 9,0
15,277 $\text{ClH}=14,8584$ Cl	" 9,6267 "	4,6004 K	" 2,7
1,06 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3=1,0536$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	" 0,1458 "	3,1205 $\text{NH}_3=3,3050$ NH_4	" 4,2
Summe des Säurenäquivalents = 14,4960 Na		Summe des Basenäquivalents = 17,2	
0,9536 "		15,4	
1) = ungepaarte Schwefelsäure.		15,4496 Na	
2) = gepaarte "		+ 1,8	

Zu der Summe des Säureäquivalents ist noch die Hälfte des Natriumäquivalents der als Mononatriumphosphat berechneten Phosphorsäure hinzuaddirt in der Voraussetzung, dass etwa die Hälfte derselben als Dinatriumphosphat vorhanden war. Es ist dadurch möglicher Weise die Summe des Säurenäquivalents zu gross geworden, keineswegs aber ist sie zu klein. Demnach ist das Ueberwiegen der Basen um 1,8232, welches durch die grosse Menge Ammonik bedingt ist, eher zu klein, als zu gross.

Zweiter Versuchstag den 23. XI. Tabelle XIV.

S ä u r e n :

B a s e n :

3,7952 a) $\text{SO}_3=4,5542$ a) SO_4	beanspr. 2,1824 Na	0,8732 $\text{MgO}=0,5239$ Mg	entspr. 1,00
0,4878 b) $\text{SO}_3=0,5854$ b) SO_4	" 0,1402 "	0,5112 $\text{CaO}=0,3651$ Ca	" 0,4
5,4926 $\text{P}_2\text{O}_5=7,5046$ PO_4H_2	" 1,7693 "	10,3271 Na	" 10,3
3,775 $\text{HCl}=16,3154$ Cl	" 10,5707 "	5,3368 K	" 3,1
1,06 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3=1,0536$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	" 0,1458 "	3,7288 $\text{NH}_3=3,9480$ NH_4	" 5,0
Summe des Säurenäquivalents = 14,8084 Na		Summe des Basenäquivalents = 20,75	
0,8846 "		15,6	
15,6930 Na		+ 5,0	

Dritter Versuchstag den 24. XI. Tabelle XV.

S ä u r e n :

B a s e n :

7 SO ₃ ¹⁾ = 5,4944 SO ₄ beanspr. 2,6329 Na	0,8777 MgO = 0,5239 Mg entspr. 1,0042 Na
2 P ₂ O ₅ = 8,1559 PO ₄ H ₂ " 1,9558 "	0,5133 CaO = 0,3666 Ca " 0,4216 "
ClH = 17,8919 Cl " 11,5922 "	11,0631 Na " 11,0631 "
5 H ₄ N ₄ O ₃ = 1,0536 C ₅ H ₃ N ₄ O ₃ " 0,1458 "	5,7171 K " 3,3628 "
	4,3222 NH ₃ = 4,5763 NH ₄ " 5,8476 "
Summe des Säurenäquivalents = 16,3267 Na	Summe des Basenäquivalents = 21,7045 Na
0,9779 "	17,5046 "
17,3046 Na	+ 4,3999 Na

1) Von heute ab werden die gepaarten und die ungepaarten Schwefelsäuren zusammen bestimmt

Vierter Versuchstag den 25. XI. Tabelle XVI.

S ä u r e n :

B a s e n :

SO ₃ = 5,1708 SO ₄ beanspr. 2,4789 Na	0,8777 Mgo = 0,5266 Mg entspr. 1,0094 Na
P ₂ O ₅ = 7,2386 PO ₄ H ₂ " 1,7281 "	0,4836 CaO = 0,3454 Ca " 0,3972 "
HCl = 17,5885 Cl " 11,3956 "	9,6836 Na " 9,6836 "
5 H ₄ N ₄ O ₃ = 1,0536 C ₅ H ₃ N ₄ O ₃ " 0,1458 "	5,0048 K " 2,9444 "
	4,0827 NH ₃ = 4,3228 NH ₄ " 5,5249 "
Summe des Säurenäquivalents = 15,7884 Na	Summe des Basenäquivalents = 19,5595 Na
0,8640 "	16,6124 "
16,6124 Na	+ 2,9471 Na

Fünfter Versuchstag den 26. XI. Tabelle XVII.

S ä u r e n :

B a s e n :

SO ₃ = 4,7396 SO ₄ beanspr. 2,2712 Na	0,82178 MgO = 0,49307 Mg entspr. 0,9451 Na
P ₂ O ₅ = 6,4938 PO ₄ H ₂ " 1,5396 "	0,4806 CaO = 0,3433 Ca " 0,3948 "
ICl = 16,4369 Cl " 10,6594 "	9,157 Na " 9,157 "
5 H ₄ N ₄ O ₃ = 1,0536 C ₅ H ₃ N ₄ O ₃ " 0,1458 "	4,9356 K " 2,9031 "
	3,8352 NH ₃ = 4,0607 NH ₄ " 5,1888 "
Summe des Säurenäquivalents = 14,6760 Na	Summe des Basenäquivalents = 18,5883 Na
0,7698 "	15,4458 "
15,4458 Na	+ 3,1430 Na

Bei dieser Umrechnung ist das Ueberwiegen des Basenäquivalents über das Säureäquivalent nicht so gross wie es von Herrn Dr. Stadelmann berechnet wurde, jedoch immer noch sehr beträchtlich, so dass die aus dem Ueberwiegen der Basen gezogenen Schlussfolgerungen zu Recht bestehen bleiben.

Ich lasse nun die Tabellen über das Verhalten der Säuren und Basen im normalen Harn folgen. Da dieselben in erster Linie zu einem Vergleich mit den vorigen bestimmt sind, wird die Berechnung der Phosphorsäure und Harnsäure in derselben Weise vorgenommen wie vorhin. In Bezug auf die Versuchsanordnung sei wiederum auf die Angaben a. a. O. verwiesen.

Erster Versuchstag. Tabelle XIX.

S ä u r e n :

B a s e n :

2,4203 $\text{SO}_3 = 2,9044 \text{ SO}_4$	beanspr. 1,3918 Na	0,57793 $\text{NH}_3 = 0,6119 \text{ NH}_4$	entspr. 0,78
3,3226 $\text{HCl} = 9,0672 \text{ Cl}$	" 5,8747 "	0,0402 Ca	" 0,04
3,237 $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,4223 \text{ PO}_4\text{H}_2$	" 1,0485 "	0,0865 Mg	" 0,10
3,322 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = 0,3201 \text{ C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	" 0,0350 "	5,515 Na	" 5,51
		1,9288 K	" 1,11
Summe des Säurenäquivalents = 8,3500 Na		Summe des Basenäquivalents = 7,6	
0,5242 "			
8,8742 Na			
7,6434 "			
+ 1,2308 Na			

Zweiter Versuchstag. Tabelle XX.

S ä u r e n :

B a s e n :

2,3504 $\text{SO}_3 = 2,82018 \text{ SO}_4$	beanspr. 1,3951 Na	0,54693 $\text{NH}_3 = 0,5791 \text{ NH}_4$	entspr. 0,78
0,2436 $\text{ClH} = 9,6929 \text{ Cl}$	" 6,4549 "	0,04039 Ca	" 0,04
3,078 $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,2052 \text{ PO}_4\text{H}_2$	" 0,9970 "	0,08799 Mg	" 0,16
0,313 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = 0,3111 \text{ C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	" 0,0428 "	5,01872 Na	" 5,01
		3,46099 K	" 2,03
Summe des Säurenäquivalents = 8,8898 Na		Summe des Basenäquivalents = 8,00	
0,4985 "			
9,3883 Na			
8,00837 "			
+ 1,37993 Na			

Dritter Versuchstag. Tabelle XXI.

S ä u r e n :

B a s e n :

$\text{SO}_3 = 2,4157 \text{ SO}_4$	beanspr. 1,1576 Na	$0,5267 \text{ NH}_3 = 0,5577 \text{ NH}_4$	entspr. 0,7126 Na
$\text{ClH} = 9,8464 \text{ Cl}$	" 6,3794 "	0,0311 Ca	" 0,3576 "
$\text{P}_2\text{O}_5 = 3,9783 \text{ PO}_4\text{H}_2$	" 0,9433 "	0,0678 Mg	" 0,1299 "
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = 0,5228 \text{ C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	0,0719 "	5,5417 Na	" 5,5417 "
		2,5205 K	" 1,4825 "
Summe des Säurenäquivalents = 8,5522 Na		Summe des Basenäquivalents = 8,2243 Na	
0,4716 "			
9,0238 Na			
8,2243 "			
+ 0,7995 Na			

Vierter Versuchstag. Tabelle XXII.

S ä u r e n :

B a s e n :

$\text{SO}_3 = 2,9371 \text{ SO}_4$	beanspr. 1,4074 Na	$0,59249 \text{ NH}_3 = 0,6273 \text{ NH}_4$	entspr. 0,8053 Na
$\text{ClH} = 9,0852 \text{ Cl}$	" 5,8863 "	0,0465 Ca	" 0,0535 "
$\text{P}_2\text{O}_5 = 3,9073 \text{ PO}_4\text{H}_2$	" 0,9264 "	0,1013 Mg	" 0,1942 "
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = 0,4341 \text{ C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	0,0598 "	5,208 Na	" 5,208 "
		2,1523 K	" 1,26598 "
Summe des Säurenäquivalents = 8,2799 Na		Summe des Basenäquivalents = 7,52698 Na	
0,4632 "			
8,7431 Na			
7,52698 "			
+ 1,21612 Na			

Fünfter Versuchstag. Tabelle XXIII.

S ä u r e n :

B a s e n :

$\text{SO}_4 = 2,8254 \text{ SO}_4$	beanspr. 1,3537 Na	$0,7444 \text{ NH}_3 = 0,7882 \text{ NH}_4$	entspr. 1,0072 Na
$\text{ClH} = 10,8372 \text{ Cl}$	" 7,0214 "	0,0441 Ca	" 0,0507 "
$\text{P}_2\text{O}_5 = 4,2089 \text{ PO}_4\text{H}_2$	" 0,9977 "	0,0962 Mg	" 0,1844 "
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = 0,4254 \text{ C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	0,0586 "	6,10615 Na	" 6,1062 "
		2,8525 K	" 1,678 "
Summe des Säurenäquivalents = 9,4314 Na		Summe des Basenäquivalents = 9,0265 Na	
0,4988 "			
9,9302 Na			
9,0265 "			
+ 0,9037 Na			

Aus diesen Tabellen ergibt sich ein nicht unerhebliches Ueberwiegen der Säuren über die Basen, und zwar ist dasselbe nach dieser Berechnung noch grösser als nach der von Herrn Dr. Stadelmann. Das hat seinen Grund darin, dass die Phosphorsäure hier nicht als Anhydrit (P_2O_5), sondern als Hydrat (PO_4H_3) berechnet wurde und dass die gesammte Menge derselben nicht lediglich als Mononatriumphosphat, sondern zur Hälfte als Dinatriumphosphat angenommen wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dadurch die Zahlen für das Natriumäquivalent der Phosphorsäure zu gross geworden sind, somit auch die Summe des Säurenäquivalents zu gross ausgefallen ist; indessen wurde damit der Thatsache Rechnung getragen, dass im normalen sauren Harn des Menschen ein Theil der Phosphorsäure als Dinatriumphosphat vorhanden ist und ferner auch ein Vergleich mit dem vorhin wiedergegebenen Verhältnissen der Säuren und Basen im diabetischen Harn erleichtert. Ein gewisser Theil des Säureüberschusses muss auch darauf bezogen werden, dass in der Reihe der Basen das Kreatinin fehlt, wodurch die Summe des Basenäquivalents im Verhältniss zu dem der Säuren um ein Geringes zu klein ist. Aber selbst wenn das Kreatinin in Rechnung gebracht und die Phosphorsäure nur als Mononatriumphosphat berechnet wäre, bliebe doch ein geringes Ueberwiegen der Säuren im normalen, sauren Harn nach, zu welchem das beträchtliche, durch die grossen Ammoniakmengen bedingte Ueberwiegen der Basen im Harn gewisser Diabetiker im grellen Gegensatz steht. Zugleich ist hier ein gewisser Gegensatz zu dem Verhältniss der Säuren und Basen im Hundeharn gegeben, in welchem kein Ueberwiegen der Säuren, vielleicht sogar ein geringes Ueberwiegen der Basen besteht.

Ich wende mich nun zu einem Vergleich der in diesen Versuchen bestimmten Säuren und Basen des Harns und entlehne zu diesem Zweck letztere der Arbeit von Beckmann. Da es zu weitläufig wäre und nicht nothwendig ist, diesen Vergleich für alle einzelnen Versuchstage durchzuführen, beschränke ich mich darauf, denselben für ein paar Tage aus jeder Versuchsreihe und die aus letzteren gewonnenen Mittelzahlen anzustellen. In Bezug auf die Ausführung des Vergleichs, habe ich nur auf die Berechnung des Natriumäquivalents der Phosphorsäure einzugehen, da sich bei derselben einige Schwierigkeiten darboten. Die Reaction des Harns wird unter gewöhnlichen Verhältnissen der allgemeinen Annahme nach in erster Linie durch den Sättigungsgrad der Phosphorsäure bedingt, so dass die saure Harnreaction durch die Anwesenheit von Mononatriumphosphat, die neutrale und alkalische durch Di- und Trinatriumphosphat hervorgerufen wird. Demnach wäre die Phosphorsäure im sauren Harn zum Theil wenigstens als Mononatriumphosphat zu berechnen, im neutralen als Dinatrium-, im alkalischen als Trinatrium-Phosphat. Es fragt sich nun ob solche eine Berechnung auch richtig ist, nach Zufuhr von kohlen-saurem und citronensaurem Natron. Herrmann¹⁾ nimmt zwar an, dass das kohlen-saure Natron sich im Harn mit dem sauren Phosphat umsetze zu neutralem Phosphat und Kohlensäure. Es ist jedoch bekannt, dass die Kohlensäure durch Massenwirkung neutrales Phosphat in saures umwandeln kann. Deshalb muss die Möglichkeit zugegeben werden, dass bei Zufuhr von kohlen-saurem Natron alkalische Harnreaction eintritt, ohne dass mehr Natrium an die Phos-

1) Herrmann: Lehrbuch der experim. Toxikolog. 1874. p. 187.

phorsäure gebunden ist, als im sauren Harn. Da jedoch eine Entscheidung dieser Frage aus vorliegenden Untersuchungen nicht möglich ist, kann bei der Berechnung der Phosphorsäure die Harnreaction nicht ausser Acht gelassen werden und berechne ich daher bei saurer Reaction wie in den vorhergehenden Tabellen die Phosphorsäure zur Hälfte als Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat, bei neutraler Reaction als Dinatriumphosphat, und bei alkalischer als Trinatriumphosphat. Die Resultate dieser Rechnung dürften mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen lassen, wie weit dieselbe richtig ist.

Die Harnsäure ist, wie bereits erwähnt, nach H e i n t z bestimmt worden, einer Methode, die bekanntlich keine ganz genauen Resultate giebt, namentlich bei stark verdünntem Harn; es dürften daher die Zahlen für die Harnsäureabsonderung nicht ganz richtig, sondern mehr oder weniger zu niedrig sein. Die Fehler können jedoch nicht von Belang sein, so dass die Summe des Säureäquivalents dadurch nur um wenige Centigramm zu klein geworden sein kann.

Bei saurer Reaction ist die Harnsäure als Mononatriumurat, bei neutraler und alkalischer als Dinatriumurat berechnet.

Im Uebrigen ist der Plan des Vergleiches derselbe, wie der zuerst von G ä t g e n s befolgte und verweise ich daher auf die p. 53 citirte Stelle aus seiner Arbeit.

Normalperiode (Tab. I), saure Reaction des Harns d. 18. VIII. Tabelle VIII.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,4934$	PO_4H_2	entspr.	1,0644 Na	5,9608	$Na_2O = 4,4223$	Na	entspr.	4,4233 Na
$ClH = 8,5476$	Cl	"	5,5380 "	4,0681	$K_2O = 3,3769$	K	"	1,9873 "
a. $SO_4H_2 = 3,5742$	a. SO_4	"	1,7127 "	0,9256	$NH_3 = 0,9801$	NH_4	"	1,2523 "
b. " = 0,2457	b. "	"	0,0589 "	0,2854	$MgO = 0,1712$	Mg	"	0,3281 "
$C_5H_4N_4O_3 = 0,6382$	$C_5H_3O_3N_4$	"	0,0879 "	0,4620	$CaO = 0,3299$	Ca	"	0,3794 "
Summe des Säurenäquivalents = 8,4619 Na				Summe des Basenäquivalents = 8,3994 Na				
0,5322 "								
8,9941 Na								
8,3994 "								
+ 0,6629 Na								

Wie in den vorhergehenden Tabellen, habe ich auch hier zu der Summe des Säureäquivalents, in welcher die Phosphorsäure nur als Mononatriumphosphat berechnet ist, noch die Hälfte der so gefundenen Zahl für das Natriumäquivalent der Phosphorsäure hinzuaddirt, wodurch letztere zur Hälfte als Dinatriumphosphat in Rechnung kommt. Dadurch überwiegt die Summe der Säuren nicht unbeträchtlich diejenige der Basen, während dieses Ueberwiegen nur 0,0625 beträgt, wenn die Phosphorsäure lediglich als Mononatriumphosphat berechnet wird. Ein gewisser Ueberschuss an Säuren war bei dieser Berechnung zu erwarten, weil in der Reihe der Basen das Kreatinin fehlt. Bunge¹⁾ fand bei Stoffwechselversuchen am Menschen nach reiner Fleischnahrung 2,163 Kreatinin im Harn, bei reiner Pflanzennahrung dagegen nur 0,961 Kreatinin. Danach darf man annehmen, dass bei gemischter Nahrung der Kreatinin-Gehalt des Harns wohl mindestens 1,0—1,5 betragen muss, welche Menge 0,3 Natrium äqui-

1) Bunge: Lehrbuch d. physiolog. u. pathol. Chemie 1887. p. 311.

valent ist. Dementsprechend durfte bei dieser Berechnung ein Ueberschuss des Säureäquivalents um etwa 0,3 Na erwartet werden. Da bei Berechnung der Phosphorsäure als Mononatriumphosphat der Ueberschuss sehr viel kleiner ist und nur 0,06 beträgt, dagegen bei Berechnung der halben Phosphorsäuremenge als Dinatriumphosphat doppelt so gross ist (0,6) als der erwartete, kann die Phosphorsäure in keinem Falle richtig berechnet sein und wahrscheinlich wird auch hier der Mittelweg zwischen beiden Annahmen den Thatsachen am besten entsprechen, d. h. es muss ein kleinerer Theil Phosphorsäure als Dinatriumphosphat im Harn enthalten gewesen sein, als hier angenommen wurde.

d. 20. VIII. Tabelle IX.

S ä u r e n :

B a s e n :

4277 $P_2O_5 = 4,6829 PO_4H_2$	beanspr. 1,1108 Na	6,4298 $Na_2O = 4,7703 Na$	entspr. 4,7703 Na
1109 $ClH = 8,8613 Cl$	" 5,7421 "	3,1867 $K_2O = 2,6453 K$	" 1,5526 "
3156 a. $SO_4H_2 = 3,2480 a. SO_4$	" 1,5564 "	0,9604 $NH_3 = 1,0233 NH_4$	" 1,3000 "
2624 b. " = 0,2571 b. " "	" 0,0616 "	0,2765 $Mg O = 0,1659 Mg$	" 0,3118 "
5719 $C_5H_4N_4O_3 = 0,5684 C_5H_3N_4O_3$	" 0,0783 "	0,4620 $CaO = 0,3299 Ca$	" 0,3299 "
Summe des Säurenäquivalents = 8,5487 Na		Summe des Basenäquivalents = 8,3300 Na	
0,5551 "			
9,1038 Na			
8,3312 "			
+ 0,7726 Na			

Bei Berechnung der Phosphorsäure nur als Mononatriumphosphat, beträgt das Ueberwiegen des Säureäquivalents nur 0,2175.

Mittelzahlen der Normalperiode. Tabelle X.

S ä u r e n :

B a s e n :

46 $P_2O_5 = 4,7060$ PO_4H_2 beanspr. 1,1158 Na	6,9502 $Na_2O = 5,1564$ Na entspr. 5,1564
49 $ClH = 9,8766$ Cl " 6,3990 "	3,8462 $K_2O = 3,1927$ K " 1,8779
34 a. $SO_4H_2 = 3,5131$ a. SO_4 " 1,6835 "	0,9917 $NH_3 = 1,0500$ NH_4 " 1,3416
03 b. $SO_4H_2 = 0,2550$ b. SO_4 " 0,0611 "	0,2883 $MgO = 0,1729$ Mg " 0,3314
38 $C_5H_4N_4O_3 = 0,5564$ $C_5H_2N_4O_3$ " 0,0766 "	0,4917 $CaO = 0,3512$ Ca " 0,4038
Summe des Säurenäquivalents = 9,3370 Na	Summe des Basenäquivalents = 9,1111
0,5579 "	
9,8949 Na	
9,1111 "	
+ 0,7838 Na	

Auch hier überwiegen die Säuren nur um 0,2259, wenn die Phosphorsäure als Mononatriumphosphat berechnet wird. Es gilt daher das über die Berechnung der Phosphorsäure in Tabelle VIII Gesagte auch für Tab. IX und X.

Aus allen drei Tabellen der Normalperiode ist ersichtlich, dass das Natriumäquivalent des Chlors grösser ist als die ausgeschiedene Natriummenge; damit stimmt die allgemeine Annahme überein, dass ein Theil des Chlors im Harn durch Kali gesättigt ist. Dieses Verhältniss ist erwähnenswerth, weil es sich nach Zufuhr von Natronsalz ändert, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Ferner folgt aus diesem Vergleich, dass bei gemischter Nahrung im Menschenharn die Säuren beträchtlich die Basen überwiegen, denn es ist ja hier nur eine resp. $1\frac{1}{2}$ Valenzen der Phosphorsäure als gesättigt angenommen worden, ebenso nur eine Valenz der Harnsäure. Berechnet man dagegen die Mittelzahl (Tab. X) der Phosphorsäure als dreibasische Säure, d. h. als Trinatriumphosphat, die Harnsäure als zweibasische Säure, so ist

das Ueberwiegen des Säureäquivalents sehr viel grösser und beträgt 2,4341 Na, von welcher Zahl allerdings eine dem in diesen Versuchen nicht bestimmten Kreatinin äquivalente Menge Natrium zu subtrahiren ist, so dass der Säureüberschuss etwa 2,0 Na gleichkommt.

Dieses Ergebniss stimmt mit den von Stadelmann im normalen Harn ermittelten Verhältnisse der Säuren und Basen zu einander überein.

**Sodawasserversuch (Tab. II.), saure Harnreaction.
den 23. VIII. Tabelle XI.**

S ä u r e n :

B a s e n :

815 $P_2O_5 = 4,4834 PO_4H_2$ beanspr. 1,0629 Na
 846 $ClH = 9,4192 Cl$ " 6,1027 "
 1449 a. $SO_4H_2 = 3,8644 a. SO_4$ " 1,8561 "
 797 b. " = 0,2744 b. " " 0,0657 "
 1464 $C_5H_4N_4O_3 = 0,5431 C_5H_3N_4O_3$ " 0,0748 "

6,4316 $Na_2O = 4,7712 Na$ entspr. 4,771
 4,4881 $K_2O = 3,7256 K$ " 2,192
 0,7931 $NH_3 = 0,8397 NH_4$ " 1,075
 0,2270 $MgO = 0,1362 Mg$ " 0,261
 0,5660 $CaO = 0,4043 Ca$ " 0,464

Summe des Säurenäquivalents = 9,1622 Na
 0,5314 "
 9,6936 "
 8,7615 "
 + 0,9321 Na

Summe des Basenäquivalents = 8,761

den 25. VIII. Tabelle XII.

S ä u r e n :

B a s e n :

742 $P_2O_5 = 4,8831 PO_4H_2$ beanspr. 1,1578 Na
 259 $ClH = 9,6539 Cl$ " 6,2548 "
 717 a. $SO_4H_2 = 3,6947 a. SO_4$ " 1,7715 "
 563 b. " = 0,2511 b. " " 0,0601 "
 740 $C_5H_4N_4O_3 = 0,5706 C_5H_3N_4O_3$ " 0,0786 "

7,6170 $Na_2O = 5,6518 Na$ entspr. 5,651
 4,1971 $K_2O = 3,4840 K$ " 2,049
 0,9009 $NH_3 = 0,9539 NH_4$ " 1,218
 0,2129 $MgO = 0,1277 Mg$ " 0,244
 0,4018 $CaO = 0,2870 Ca$ " 0,330

Summe des Säurenäquivalents = 9,3328 Na
 0,5789 "
 9,9117 "
 9,4947 "
 + 0,4170 "

Summe des Basenäquivalents = 9,494

Mittelzahlen dieses Versuches. Tab. XIII.

S ä u r e n :

B a s e n :

35 $P_2O_5 = 4,7318$ PO_4H_2 beanspr. 1,1219 Na	7,8939 $Na_2O = 5,8565$ Na	entspr. 5,8565
45 $ClH = 10,1485$ Cl " 6,5752 "	4,1948 $K_2O = 3,4821$ K " 2,0482	
08 a. $SO_4H_2 = 3,4877$ a. SO_2 " 1,6722 "	0,835 $NH_3 = 0,8878$ NH_4 " 1,1344	
91 b. " = 0,2734 b. " " 0,0655 "	0,2403 $MgO = 0,1442$ Mg " 0,2764	
52 $C_5H_4N_4O_3 = 0,6014$ $C_5H_3N_4O_3$ 0,0828 "	0,4759 $CaO = 0,3399$ Ca " 0,3909	
Summe des Säurenäquivalents = 9,5173 Na	Summe des Basenäquivalents = 9,7064	
0,5604 "		
10,0780 "		
9,7064 "		
+ 0,3716 "		

Aus dieser Berechnung ergibt sich, dass unter dem Einfluss des Sodawassers in dem Verhältniss der Säuren und Basen eine kleine Aenderung eingetreten ist. Am ersten Tage des Versuches (den 23. VIII) ist dieselbe freilich nicht vorhanden, denn die Säuren überwiegen über die Basen in ganz ähnlicher Weise, wie in der Normalperiode. Dagegen wird der Säureüberschuss am 25. VIII und in den Mittelzahlen kleiner und wenn die Phosphorsäure nur als Mononatriumphosphat berechnet wird, überwiegen sogar die Basen im Gegensatz zur Normalperiode, allerdings nur in ganz unbedeutendem Maasse, in der Tabelle XII um 0,1619, in Tabelle XIII um 0,1888. Da jedoch eine gewisse Menge Dinatriumphosphat im Harn aller Wahrscheinlichkeit nach enthalten sein musste, so kann kein Basenüberschuss vorgelegen haben. Demnach geht aus der Berechnung nicht hervor, dass von dem eingeführten doppeltkohlensauern Natron des Sodawassers ein Theil als solches ausgeschieden worden.

Versuch mit Natr. carbonic. (Tab. III), saure Harnreaction
d. 29. VIII. Tabelle XIV.

S ä u r e n :

B a s e n :

2610 $P_2O_5 = 4,4552 PO_4H_2$	beanspr. 1,0563 Na
9857 $ClH = 9,7123 Cl$	" 6,2924 "
3805 a. $SO_4H_2 = 3,3125 a. SO_4$	" 1,5869 "
2836 b. " = 0,2778 b. "	" 0,0665 "
7295 $C_5H_4N_4O_3 = 0,7251 C_5H_3N_4O_3$	" 0,0998 "

7,7616 $Na_2O = 5,7583 Na$	entspr. 5,7583
5,3470 $K_2O = 4,4385 K$	" 2,611
0,5474 $NH_3 = 0,5796 NH_4$	" 0,741
0,2449 $MgO = 0,1469 Mg$	" 0,258
0,3783 $CaO = 0,2702 Ca$	" 0,311

Summe des Säurenäquivalents = 9,1009 Na
0,5281 "
9,6300 Na

Summe des Basenäquivalents = 9,7011
9,6300
+ 0,0711

den I. IX. Tabelle XV.

S ä u r e n :

B a s e n :

5485 $P_2O_5 = 4,8591 PO_4H_2$	beanspr. 1,1493 Na
8270 $ClH = 11,5029 Cl$	" 7,4699 "
3122 a. $SO_4H_2 = 3,2446 a. SO_4$	" 1,5548 "
2211 b. " = 0,2116 b. "	" 0,0519 "
4006 $C_5H_4N_4O_3 = 0,3982 C_5H_3N_4O_3$	" 0,0548 "

5,7246 $K_2O = 4,7520 K$	entspr. 2,7925
8,6082 $Na_2O = 6,3864 Na$	" 6,3864
0,5992 $NH_3 = 0,6200 NH_4$	" 0,7925
0,2837 $MgO = 0,1705 Mg$	" 0,3261
0,4465 $CaO = 0,3117 Ca$	" 0,3582

Summe des Säurenäquivalents = 10,2807 Na
0,5741 "
10,8548 Na
10,6389 "
+ 0,2159 Na

Summe des Basenäquivalents = 10,6389

Mittelzahlen dieses Versuches Tabelle XVI.

S ä u r e n :

B a s e n :

632 $P_2O_5 = 4,5948 PO_4H_2$	beanspr. 1,0894 Na
488 $ClH = 9,1899 Cl$	" 5,9541 "
111 a. $SO_4H_2 = 3,1456 a. SO_4$	" 1,5074 "
701 b. " = 0,2646 b. "	" 0,0634 "
541 $C_5H_4N_4O_3 = 0,6800 C_5H_3N_4O_3$	" 0,0936 "

7,7478 $Na_2O = 5,7488 Na$	entspr. 5,7488
4,7403 $K_2O = 3,9349 K$	" 2,3141
0,6004 $NH_3 = 0,6357 NH_4$	" 0,8121
0,2432 $MgO = 0,1459 Mg$	" 0,2731
0,3996 $CaO = 0,2854 Ca$	" 0,3231

Summe des Säurenäquivalents = 8,7079 Na
0,5447 "
9,2526 Na

Summe des Basenäquivalents = 9,4631
9,2526
+ 0,2105

Aus den Tabellen geht hervor, dass in diesem Versuch die Basen in überwiegender Menge im Harn auftraten, denn trotzdem die Phosphorsäure zur Hälfte als Dinatriumphosphat berechnet wurde, sehen wir nur in der Tabelle XV noch einen geringen Säureüberschuss, der so klein ist, dass er bei Berücksichtigung des Kreatiningehalts des Harns verschwinden und sogar statt seiner wahrscheinlich ein kleiner Ueberschuss der Basen auftreten würde. Am 29. VIII (Tab. XIV) und in den Mittelzahlen besteht dagegen auch schon so ein Ueberwiegen der Basen das jedenfalls bei dieser Berechnung kleiner ausgefallen ist als es in der That war, denn auch hier ist das Kreatinin nicht berechnet und die Phosphorsäure ist wahrscheinlich auch hier zu hoch veranschlagt, da der Harn sauer reagirte und die Berechnung der Phosphorsäure desshalb dieselben Fehler haben dürfte wie die vorausgegangenen Berechnungen.

Es ist demnach durch Zufuhr von 5,0 Natr. carbonic. und 3,24 Natr. carbonic. als Bicarbonat im Sodawasser ein Ueberwiegen der Basen über die hier bestimmten Säuren eingetreten, welches auf die vermehrte Natronausscheidung zu beziehen ist. Es muss daher ein Theil der ausgeschiedenen Natronmenge an Kohlensäure gebunden gewesen sein. Dass derselbe nur sehr gering sein konnte, geht nicht allein aus dem Vergleich der Säuren- und Basen-Aequivalente hervor, sondern muss auch aus der sauren Reaction des Harns geschlossen werden. Letztere spricht auch gegen die Annahme, dass das Plus an Natron an Phosphorsäure gebunden war, denn es wäre dann mehr als die Hälfte der Phosphorsäure als Dinatriumphosphat im Harn enthalten gewesen, wobei eine saure Reaction des Harns nicht möglich erscheint. Frei-

lich ist es denkbar, dass die saure Harnreaction bei einem Ueberwiegen des Dinatriumphosphats über das Mononatriumphosphat durch freie Kohlensäure bedingt sein konnte. Doch spricht gegen diese Annahme die schon erwähnte Eigenschaft der Kohlensäure durch Massenwirkung andern Säuren ihre Basen zu entziehen; danach erscheint es wahrscheinlicher, dass bei diesem Versuch kohlen-saurer Natron im Harn enthalten war.

Weiter geht aus den Tabellen hervor, dass bei diesem Versuch im Gegensatz zum vorigen und zur Normalperiode die ausgeschiedene Natriummenge grösser ist als das Natriumäquivalent des Chlors.

Erster Versuch mit Natr. citric. (Tab. IV).

den 16. IX. neutrale Reaction des Harns. Tabelle XVII.

S ä u r e n :

B a s e n :

3,5961 $P_2O_5 = 4,8623 PO_4H$ beanspr. 2,3300 Na
 0,4567 $ClH = 10,1721 Cl$ „ 6,5905 „
 3,2720 a. $SO_4H_2 = 3,2052 a. SO_4$ „ 1,5359 „
 0,3241 b. „ = 0,3175 b. „ „ 0,0761 „
 0,4274 $C_5H_4N_4O_3 = 0,4223 C_5H_4N_4O_3$ 0,1170 „

9,5860 $Na_2O = 7,1118 Na$ entspr. 7,11
 4,9399 $K_2O = 4,1006 K$ „ 2,32
 0,3510 $NH_3 = 0,3716 NH_4$ „ 0,47
 0,3128 $MgO = 0,1877 Mg$ „ 0,32
 0,4480 $CaO = 0,3200 Ca$ „ 0,36

Summe des Säurenäquivalents = 10,6495 Na

Summe des Basenäquivalents = 10,67

10,64

+ 0,03

Da an diesem Tage der Harn neutral reagirte, ist die Phosphorsäure als Dinatriumphosphat, die Harnsäure als Dinatriumurat berechnet worden, wodurch das Säureäquivalent nicht unbedeutend erhöht ist. Trotzdem überwiegen die Basen, wenn auch sehr wenig.

den 20. IV. schwachsaure Harnreaction. Tabelle XVIII.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 5,1252$	PO_4H_2	beanspr. 1,2152 Na	8,4640	$Na_2O = 6,2794$	Na	entspr. 6,2794 N
$ClH = 8,8861$	Cl	" 5,7573 "	4,4296	$K_2O = 3,6770$	K	" 2,1638 "
a. $SO_4H_2 = 3,4299$	a. SO_4	" 1,6436 "	0,4362	$NH_3 = 0,4618$	NH_4	" 0,5901 "
b. " = 0,2459	b. " "	" 0,0589 "	0,2429	$MgO = 0,1457$	Mg	" 0,2796 "
$C_5H_4N_4O_3 = 0,6609$	$C_5H_3N_4O_3$	0,0900 "	0,3764	$CaO = 2688$	Ca	" 0,3091 "
Summe des Säurenäquivalents = 8,7660 Na			Summe des Basenäquivalents = 9,6220 N			
0,6076 "			9,3736 "			
9,3736 Na			+ 0,2484 "			

Der sauren Harnreaction wegen ist an diesem Tage die halbe Phosphorsäuremenge als Dinatriumphosphat berechnet, die andere Hälfte derselben als Mononatriumphosphat; die Harnsäure als Mononatriumurat.

Mittelzahlen dieses Versuches. Tabelle XIX.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,5840$	PO_4H	beanspr. 2,2022 Na	9,1865	$Na_2O = 6,8155$	Na	entspr. 6,8155 N
$ClH = 10,1774$	Cl	" 6,5874 "	4,8329	$K_2O = 4,0118$	K	" 2,3597 "
a. $SO_4H_2 = 3,4369$	a. SO_4	" 1,6464 "	0,4311	$NH_3 = 0,4564$	NH_4	" 0,5832 "
b. " = 0,3089	b. " "	" 0,0739 "	0,2852	$MgO = 0,1711$	Mg	" 0,3279 "
$C_5H_4N_4O_3 = 0,5788$	$C_5H_2N_4O_3$	0,1605 "	0,4445	$CaO = 0,3175$	Ca	" 0,3651 "
Summe des Säurenäquivalents = 10,6704 Na			Summe des Basenäquivalents = 10,4514 N			
10,4514 "						
+ 0,2190 Na						

Weil der Harn an den meisten Tagen dieses Versuches neutral reagirte, ist für diese Tabelle neutrale Reaction angenommen und dem entsprechend die Phosphorsäure als Dinatriumphosphat, die Harnsäure als Dinatriumurat berechnet worden. Es scheint jedoch dadurch das Säureäquivalent zu gross ausgefallen zu sein, denn an 3 Tagen dieses Versuches reagirte der Harn noch

schwach sauer. Da es nicht möglich ist eine durchschnittliche Harnreaction anzunehmen, wird die Berechnung des Natriumäquivalents der Phosphorsäure für die letzte Tabelle noch unsicherer als sie es ohnehin schon ist. Deshalb scheinen die Mittelzahlen zu einem Vergleich der Säuren und Basen in diesem Versuch nicht verwerthbar.

Aus den beiden vorhergehenden Tabellen ergibt sich aber, dass auch in diesem Versuch die Basen um ein geringes die Säuren Ueberwiegen, besonders wenn man die bereits besprochenen hauptsächlichen Fehlerquellen dieser Berechnung auch hier berücksichtigt, das Fehlen des Kreatinins unter den Basen und die wahrscheinlich auch hier nicht ganz richtige Berechnung der Phosphorsäure, die schwerlich bei neutraler Reaction nur als Dinatriumphosphat im Harn vorhanden sein konnte, sondern wahrscheinlich zum Theil noch als Mononatriumphosphat vorhanden war. Schliesslich ist es möglich, dass das Schwinden der sauren Reaction des Harns nicht durch einen höheren Sättigungsgrad der Phosphorsäure, sondern lediglich durch kohlensaures Natron bedingt wurde. Alles Gesagte spricht dafür, dass auch in diesem Versuch eine gewisse Menge Natron als kohlensaures Salz im Harn enthalten war und zwar mehr als die Aequivalentberechnung der bestimmten Säuren und Basen ergibt.

Auch in diesem Versuch wurde mehr Natrium ausgeschieden als das Natriumäquivalent des Chlors beträgt.

Zweiter Versuch mit Natr. citric. (Tab. V).

den 23. IX. alkalische Harnreaction. Tabelle XX.

S ä u r e n :

B a s e n :

3,5728 $P_2O_5 = 4,7804 PO_4$	beanspr. 3,4720 Na	11,2019 $Na_2O = 8,3088 Na$	entspr. 8,3088 Na
2,5118 $ClH = 12,1789 Cl$	" 7,8842 "	6,6049 $K_2O = 5,4827 K$	" 3,2414 "
3,1043 a. $SO_4H_2 = 3,0419 a. SO_4$	" 1,4542 "	0,3381 $NH_3 = 0,3578 NH_4$	" 0,4094 "
0,3677 b. " = 0,3602 b. " "	" 0,0863 "	0,2226 $MgO = 0,1336 Mg$	" 0,2671 "
0,4889 $C_5H_4N_4O_3 = 0,4832 C_5H_2N_4O_3$	" 0,1339 "	0,4611 $CaO = 0,3294 Ca$	" 0,3294 "

Summe des Säurenäquivalents = 12,0336 Na

Summe des Basenäquivalents = 12,7

12,0

+ 0,6

Die Phosphorsäure ist der alkalischen Harnreaction wegen als Trinatriumphosphat berechnet, die Harnsäure als Dinatriumurat. Trotzdem dadurch das Säurenäquivalent bedeutend grösser geworden ist als in den vorhergehenden Tabellen, ergibt sich doch ein deutlicher Basenüberschuss. Da es kaum wahrscheinlich ist, dass nur basisches Phosphat im Harn enthalten war, da somit das Natriumäquivalent der Phosphorsäure in dieser Berechnung zu gross ist, da ferner unter den Basen das Kreatinin fehlt, kann man annehmen, dass der Basenüberschuss in dieser Berechnung kleiner ausgefallen ist, als er in der That war, und das an diesem Tage eine nicht unbeträchtliche Menge kohlensaures, vielleicht zum Theil auch citronensaures Natron ausgeschieden wurde; von letzterem konnten jedoch nur sehr geringe Mengen vorhanden sein, da der Harn alkalisch reagirte.

den 24. IX. amphotere Harnreaction. Tabelle XXI.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,972$	PO_4H	beanspr. 2,3826	Na	10,142	$Na_2O = 7,5243$	Na	entspr. 7,5243	N	
3	$ClH = 11,2766$	Cl	" 7,3061	"	4,374	$K_2O = 3,6308$	K	" 2,1356	"
0	a. $SO_4H_2 = 3,4275$	a. SO_4	" 1,6424	"	0,1873	$MgO = 0,1124$	Mg	" 0,2154	"
5	b. " = 0,3247	b. " "	" 0,0777	"	0,389	$CaO = 0,2779$	Ca	" 0,3196	"
1	$C_5H_4N_4O_5 = 0,3291$	$C_5H_2N_4O_3$	" 0,0900	"	0,4221	$NH_3 = 0,4469$	NH_4	" 0,5699	"
Summe des Säurenäquivalents = 11,4988 Na				Summe des Basenäquivalents = 10,7648 N					
10,7648 "									
+ 0,7340 Na									

Im Gegensatz zum vorhergehenden Tage ergibt sich für diesen ein Ueberwiegen der Säuren. Bei Berücksichtigung der Fehler der Berechnung — es ist die gesammte Phosphorsäure bei amphoterer Reaction als Dinatriumphosphat berechnet und das Kreatinin nicht veranschlagt

worden — würde der Säureüberschuss verschwinden oder wenigstens bedeutend geringer werden, ein Ueberwiegen der Basen aber auch dann kaum eintreten. Das erklärt sich aus der Natronausscheidung, die an diesem Tage um etwa 1,0 geringer ist als am Vorhergehenden, so dass dieselbe auf Na umgerechnet nur sehr wenig grösser ist als das Natriumäquivalent des Chlors, im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen. Auch die Kalimehrausscheidung ist beträchtlich geringer als am vorhergehenden Tage; dagegen ist die Chlorausscheidung nur wenig geringer. Daraus darf geschlossen werden, dass die Natronmehrausscheidung an diesem Tage hauptsächlich auf Chlornatrium zu beziehen ist und dass gar kein oder nur sehr wenig kohlensaurer Natron im Harn ausgeschieden wurde. Als Ursache dafür kann die an diesem Tage eingetretene Diarrhoe angesehen werden, welche eine Resorption des citronensauren Natrons verhindern konnte.

Mittelzahlen dieses Versuches. Tabelle XXII.

S ä u r e n :

B a s e n :

0,7036 $P_2O_5 = 5,0089 PO_4H$ beanspr. 2,4003 Na
 0,0632 $ClH = 11,7327 Cl$ „ 7,6015 „
 3,4842 a. $SO_4H_2 = 3,4131$ a. SO_4 „ 1,6355 „
 0,3548 b. „ = 0,3476 b. „ „ 0,0833 „
 0,4352 $C_5H_4N_4O_3 = 0,4300 C_5H_2N_4O_3$ 0,1192 „

11,1801 $Na_2O = 8,2946 Na$ entspr. 8,29
 4,8066 $K_2O = 3,9899 K$ „ 2,34
 0,41 $NH_3 = 0,4341 NH_4$ „ 0,55
 0,2377 $MgO = 0,1426 Mg$ „ 0,27
 0,4213 $CaO = 0,3009 Ca$ „ 0,34

Summe des Säurenäquivalents = 11,8398 Na
 11,8154 „
 + 0,0244 Na

Summe des Basenäquivalents = 11,81

Da die Harnreaction an den drei Tagen dieses Versuches verschieden war — neutral, alkalisch, amphoter — ist es nicht möglich die Mittelzahl der Phosphorsäure auch nur annähernd richtig auf Na umzurechnen und da-

her kann aus dieser Tabelle kein Schluss gezogen werden auf das Verhältniss der Säuren und Basen zu einander. Ich gebe sie nur wieder um von dem anfänglichen Vorsatz nicht abzuweichen.

**Dritter Versuch mit Natr. citric. (Tab. VI).
den 8. X. alkal. Harn. Tabelle XXIII.**

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,5453 PO_4$	beanspr. 3,3012 Na	$10,6204 Na_2O = 7,8793 Na$	entspr. 7,8793 Na
$ClH = 11,2946 Cl$	" 7,3178 "	$5,3125 K_2O = 4,4129 K$	" 2,5957 "
a. $SO_4H_2 = 3,0986 a. SO_4$	" 1,4848 "	$0,4242 NH_3 = 0,4491 NH_4$	" 0,5739 "
b. " = 0,2987 b. " "	" 0,0716 "	$0,2083 MgO = 0,1250 Mg$	" 0,2396 "
$C_5H_4N_4O_3 = 0,5691 C_5H_2N_4O_3$	0,1577 "	$0,2608 CaO = 0,1864 Ca$	" 0,2142 "
Summe des Säurenäquivalents = 12,3331 Na		Summe des Basenäquivalents = 11,5027 Na	
11,5027 "			
+ 0,8304 Na			

den 13. X. alkalischer Harn. Tabelle XXIV.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,5845 PO_4$	beanspr. 3,3296 Na	$15,5174 Na_2O = 11,5123 Na$	entspr. 11,5123 Na
$ClH = 13,5807 Cl$	" 8,7969 "	$3,9346 K_2O = 3,2661 K$	" 1,9211 "
a. $SO_4H_2 = 3,2878 a. SO_4$	" 1,5864 "	$0,3347 NH_3 = 0,3543 NH_4$	" 0,4528 "
b. " = 0,3387 b. " "	" 0,0812 "	$0,3264 MgO = 0,1958 Mg$	" 0,3753 "
$C_5H_4N_4O_3 = 0,3161 C_5H_2N_4O_3$	0,0876 "	$0,3974 CaO = 0,2839 Ca$	" 0,3264 "
Summe des Säurenäquivalents = 13,8817 Na		Summe des Basenäquivalents = 14,5879 Na	
		13,8817 "	
		+ 0,7062 Na	

den 17. X. alkalischer Harn. Tabelle XXV.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,7249 PO_4$	beanspr. 3,4317 Na	$16,1255 Na_2O = 11,9625 Na$	entspr. 11,9625 Na
$ClH = 14,0026 Cl$	" 9,0728 "	$5,1156 K_2O = 4,2475 K$	" 2,4978 "
a. $SO_4H_2 = 3,3990 a. SO_4$	" 1,6288 "	$0,3422 NH_3 = 0,3590 NH_4$	" 0,4630 "
b. " = 0,2904 b. " "	" 0,0696 "	$0,3258 Mg = 0,1955 Mg$	" 0,3747 "
$C_5H_4N_4O_3 = 0,5271 C_5H_2N_4O_3$	0,1457 "	$0,3898 Ca = 0,2784 Ca$	" 0,3202 "
Summe des Säurenäquivalents = 14,2481 Na		Summe des Basenäquivalents = 15,6182 Na	
		14,2481 "	
		+ 1,3701 Na	

In allen drei Tabellen ist die Phosphorsäure der alkalischen Harnreaction wegen als Trinatriumphosphat berechnet worden. Darauf ist wohl der erhebliche Säureüberschuss am 8. X zu beziehen und spricht er gegen die Annahme, dass in einem Harn, der nach Einnahme von kohlensaurem oder citronensaurem Natron alkalisch wurde, die Phosphorsäure nur in Form des dreibasischen Salzes enthalten ist. An diesem Tage wurden 15,0 Natr. carbonic. als citronensaurer Salz eingenommen; trotzdem ergibt sich bei dieser Berechnung ein Ueberwiegen der Säuren, während in früheren Versuchen schon nach Einnahme von 5,0 Natr. carbonic. ein geringes Ueberwiegen der Basen gefunden wurde, wobei jedoch der sauren Harnreaction wegen die halbe Phosphorsäuremenge als Mononatriumphosphat berechnet wurde. Danach ist es wahrscheinlich, dass das Natriumäquivalent der Phosphorsäure hier zu hoch veranschlagt worden ist und dass auch an diesem Tage ein Ueberwiegen der Basen vorlag, welches durch kohlensaures Natron bedingt wurde. Derselbe Fehler bei der Berechnung der Phosphorsäure dürfte auch in der Tabelle XXIV und XXV enthalten sein, woraus folgt, dass der an den betreffenden Tagen gefundene Basenüberschuss in der That grösser gewesen sein kann, zumal wenn der Kreatiningehalt des Harns in Betracht gezogen wird, und dass eine nicht unbedeutende Menge kohlensauren Natrons im Harn zur Ausscheidung gelangt ist. Damit stimmt die Thatsache überein, dass die ausgeschiedene Natriummenge beträchtlich grösser ist als das Natriumäquivalent des Chlors. Vergleicht man nun beispielsweise den am 17. X, Tabelle XXV gefundenen Basenüberschuss von 1,3701 Na mit der in 30,0 Natr. carbonic. + 9,9 H₂O aufgenommener Natriummenge von 6,2156, so er-

giebt sich, dass 22% von dem aufgenommenen Salz im Harn ausgeschieden wurden, bei Berücksichtigung der genannten Fehlerquellen wohl auch mehr, doch lässt sich nicht mit Sicherheit angeben wieviel; jedenfalls aber folgt aus dieser Berechnung, dass ein bedeutender Theil des aufgenommenen Salzes im Harn wieder erschienen ist,

Nachperiode (Tab. VII).
den 18. X. alkalischer Harn. Tabelle XXVI.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,2034 PO_4$ beanspr. 3,0530 Na	13,2322 NaO = 9,8169 Na	entspr. 9,8169 Na
ClH = 14,4434 Cl " 9,3579 "	4,6944 $K_2O = 3,8968$ " " 2,2911 "	
a. $SO_4H_2 = 3,1928$ a. SO_4 " 1,5299 "	0,4441 $NH_3 = 0,4702 NH_4$ " " 0,6008 "	
b. " = 0,24456 " " 0,0586 "	0,3142 MgO = 0,1885 Mg " " 0,3613 "	
$C_5H_4N_4O_3 = 0,5594 C_5H_2N_4O_3$ 0,1550 "	0,4638 CaO = 0,3313 Ca " " 0,3816 "	
Summe des Säurenäquivalents = 14,0544 Na	Summe des Basenäquivalents = 13,4517 Na	
13,4517 "		
+ 0,6027 Na		

den 19. X. saure Reaction des Harns. Tabelle XXVII.

S ä u r e n :

B a s e n :

$P_2O_5 = 4,3542 PO_4H_2$ beanspr. 1,0324 Na	9,4781 $Na_2O = 7,0318$ Na	entspr. 7,0318 Na
ClH = 13,6276 Cl " 8,8432 "	4,8339 $K_2O = 4,0126 K$ " " 2,3602 "	
a. $SO_4H_2 = 3,1914$ a. SO_4 " 1,5294 "	0,6272 $NH_3 = 0,6641 NH_4$ " " 0,8486 "	
b. " = 0,2792 b. " " 0,0669 "	0,4003 CaO = 0,2863 Ca " " 0,3292 "	
$C_5H_4N_4O_3 = 0,6752 C_5H_3N_4O_3$ 0,0930 "	0,3533 MgO = 0,2120 Mg " " 0,4063 "	
Summe des Säurenäquivalents = 11,5649 Na	Summe des Basenäquivalents = 10,9761 Na	
0,5162 "		
12,0811 "		
10,9761 "		
+ 1,1050 Na		

An diesen beiden Tagen der Nachperiode ergibt die Berechnung ein Ueberwiegen der Säuren. Dasselbe ist am 18. X, Tabelle XXVI kleiner, obschon die Phosphorsäure als Trinatriumphosphat berechnet worden ist. Zugleich überwiegt das ausgeschiedene Natrium an diesem Tage das Natriumäquivalent des Chlors. Es ist demnach möglich, dass an diesem Tage, als dem ersten nach der letzten Einnahme des Medicaments, der gefundene kleine Säureüberschuss nur durch die ungenaue Berechnung der Phosphorsäure bedingt ist und dass thatsächlich vielleicht auch ein geringes Ueberwiegen der Basen vorlag, das auf Ausscheidung von kohlensaurem Natron bezogen werden müsste. Für den 19. X, Tab. XXVII ergibt die Berechnung einen bedeutenden Säureüberschuss; an diesem Tage reagirte der Harn sauer, wesshalb die Phosphorsäure wie in der Normalperiode auf Natrium umgerechnet worden ist; es kann daher aus denselben Gründen wie dort angenommen werden, dass der Säureüberschuss durch die Berechnung zu gross ausgefallen ist. Aber selbst wenn die Phosphorsäure nur als Mononatriumphosphat berechnet wird, ergibt sich dennoch ein Säureüberschuss von 0,5888, der bedeutend grösser ist als der bei gleicher Berechnung in der Normalperiode gefundene. Dieser Befund steht in gutem Einvernehmen mit den Angaben der Autoren, dass der Harn nach Aussetzen der Alkalizufuhr besonders stark sauer reagirte, was auch in vorliegenden Versuchen beobachtet wurde, freilich nur durch Prüfung der Reaction mit Lakmus, während genaue Bestimmungen des Säuregrades nicht vorgenommen wurden. Die vermehrte Kali- und Natronausscheidung an diesem Tage spricht nicht gegen die Annahme, dass der Harn mehr freie Säure enthielt als in der Normal-

periode, denn es war auch eine beträchtliche Mehrausscheidung an Chlor vorhanden, dessen Natriumäquivalent, wie die Tabelle zeigt, bedeutend das ausgeschiedene Natrium im Gegensatz zu allen Salzperioden überwiegt; es darf daher angenommen werden, dass die vermehrte Natron- und Kaliausscheidung auf Chloride zu beziehen ist und dass in der Nachperiode im Gegensatz zu den Salzperioden, vielleicht mit Ausnahme des ersten Tages, kein oder nur wenig kohlensaures Natron im Harn ausgeschieden wurde.

Ein Vergleich der Säuren und Basen nach Rückkehr der Natron-, Kali- und Chlorausscheidung zur Norm ist mir leider nicht möglich, weil an den betreffenden Tagen keine Harnsäure-Bestimmungen mehr gemacht wurden.

Wie aus den Tabellen VIII—XXVII und ihrer Besprechung hervorgeht, leidet der Vergleich der Säuren und Basen durch die Schwierigkeit, welche sich bei der Berechnung des Natriumäquivalents der Phosphorsäure darbietet, so dass sich die Aequivalentsverhältnisse nicht mit Sicherheit ermitteln lassen. Nichtsdestoweniger ist der Vergleich doch im Stande darzuthun, dass nach Zufuhr von kohlensaurem und citronensaurem Natron die Basen mehr oder weniger überwiegen, denn es ergiebt sich auch dann ein Basenüberschuss, wenn das Natriumäquivalent der Säuren so hoch als möglich berechnet, resp. wenn der höchste mögliche Sättigungsgrad der Phosphorsäure, unter Berücksichtigung der Harnreaction an den betreffenden Tagen, angenommen wird. Dieser Basenüberschuss kann nur durch die Ausscheidung des aufgenommenen Salzes als kohlensaures Natron im Harn, bedingt sein und betrug, wie die Berechnung unter den

für die Basen ungünstigsten Bedingungen ergab, beispielsweise am 17. October etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ von der aufgenommenen Salzmenge. Somit erscheint eine bedeutende Menge des aufgenommenen Salzes im Harn wieder. Damit stimmt der Umstand überein, dass das Natrium in allen Salzperioden, mit Ausnahme des Sodawasserversuches, in grösserer Menge ausgeschieden wurde, als das Natriumäquivalent des Chlors ausmachte, während in der Norm das Chlor im Ueberschuss gegenüber dem Natron ausgeschieden wurde.

Für die Frage der Behandlung des Diabetes und des Coma diabeticum mit Alkalien ist das bei diesen Versuchen gefundene Verhalten der Phosphorsäure und Schwefelsäure beachtenswerth. Der Umstand, dass diese für den Organismus jedenfalls sehr wichtigen Säuren durch langdauernde Zufuhr grosser Gaben von citronensaurem, resp. kohlensaurem Natron nicht angegriffen und dem Körper nicht entzogen werden, ist ein Beweis, dass die bei der Behandlung des Diabetes mit Alkalien zuweilen beobachteten grossen Phosphorsäureausscheidungen nicht der Therapie zur Last fallen, sondern lediglich auf die Stoffwechselanomalie des Diabetes und auf das Praevaliren des Fleisches in der Nahrung zu beziehen sind. Beim Vergleich der Säuren und Basen liess sich durch Rechnung finden, dass ein beträchtlicher Theil des aufgenommenen Natronsalzes durch den Harn ausgeschieden wird, und dass somit die Möglichkeit vorliegt, eine im Blute kreisende Säure durch Zufuhr von kohlensaurem, resp. citronensaurem Natron zu neutralisiren und der durch dieselbe verursachten Gefahr für das Leben vorzubeugen. Uebereinstimmend mit diesem Ergebniss sind die bisher

am Krankenbett gewonnenen Erfahrungen über diese Therapie, die von Herrn Dr. Stadelmann ¹⁾ neuerdings zusammengestellt worden sind, nach denen es gelingt auch den stark sauren diabetischen Harn alkalisch zu machen und auch den Allgemeinzustand der Patienten mit mehr oder weniger Erfolg zu beeinflussen.

Die Resultate meiner Untersuchungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Durch Zufuhr von citronensaurem Natron wird dem Körper Chlornatrium und Chlorkalium entzogen und zwar proportional der aufgenommenen Menge des Salzes. Kohlensaurer Natron bewirkt keine Chlorentziehung.

2. Die Ausscheidung der Schwefelsäure und Phosphorsäure im Harn wird nicht beeinflusst.

3. Das Verhältniss der Phosphorsäure und Schwefelsäure zum Stickstoff im Harn zeigt bei gleichmässiger Zufuhr gemischter Nahrung keine absolute Gleichmässigkeit, da bei Stickstoffgleichgewicht nicht unbedeutende Schwankungen in der Ausscheidung dieser Säuren bestehen.

4. Letztere Schwankungen werden nach Zufuhr des Medicaments beträchtlich grösser und sind analog der schwankenden Stickstoffausscheidung.

5. Die gepaarten Schwefelsäuren werden vermehrt ausgeschieden.

6. Das Eintreten der alkalischen Reaction der 24stündigen Harnmenge hängt nicht allein von der Grösse der Dosis des Medicaments, sondern auch von individuellen Verhältnissen ab.

1) E. Stadelmann: Klinisches und Experimentelles über Coma diabeticum und seine Behandlung. Deutsche Medicin. Wochenschrift. 1889 Nr. 46.

7. Kohlensaures und citronensaures Natron gelangt in beträchtlicher Menge im Harn als kohlensaures Salz zur Ausscheidung.

8. Kohlensaures und citronensaures Natron haben nicht dieselbe Wirkung, da nur letzteres eine Chlorentziehung bedingt.

Thesen.

1. Die Hauptbedeutung der Salzsäure des Magensaftes liegt in ihrer desinficirenden Wirkung.
 2. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure und Schwefelsäure im Harn bietet kein sicheres Maass für den Eiweiserfall und kann die Harnstoffbestimmung nicht ersetzen.
 3. Die Methode der Chlorbestimmung nach Volhard-Arnold direct aus dem Harn giebt ebenso gute Resultate, wie die Methode der Veraschung.
 4. Der dauernde Gebrauch desselben pflanzlichen Abführmittels führt keineswegs so häufig zu einer Gewöhnung resp. zu einer Unwirksamkeit desselben, wie allgemein angenommen wird.
 5. Die gleichmässige Blutüberfüllung beider Herzhälften fehlt nicht selten in unzweifelhaften Fällen von Erfrierungstod.
 6. Das Ileocöcalgeräusch lässt sich auch beim Darmkatarrh hervorbringen.
 7. Wachstumsstörungen und Formveränderungen der Fingernägel können bei allen allgemeinen Ernährungsstörungen vorkommen.
-

